

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Libor Průša

STOPOVÉ STANOVENÍ CÍNU METODOU HG-AAS
S PREKONCENTRACÍ V KŘEMENNÉM ATOMIZÁTORU:
OPTIMALIZACE METODY A ANALYTICKÉ APLIKACE

Trace determination of tin by HG-AAS with in-atomizer
trapping: method optimization and analytical applications

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2013

Tato diplomová práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., na detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze.

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. (projekt RVO:68081715) a Grantovou agenturou ČR (projekt č. P206/11/P002).

Konzultanty této práce byli RNDr. Jan Kratzer, Ph.D. a doc. RNDr. Jiří Dědina, DSc.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 10. května 2013.

Poděkování

V úvodu této práce bych rád poděkoval všem členům Oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., především pak svým konzultantům RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. a doc. RNDr. Jiřímu Dědinovi, DSc. i svému školiteli RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. za odborné vedení, rady a připomínky k diplomové práci.

Také děkuji rodině a blízkým za podporu při vypracování práce a během celého studia.

Abstrakt

V rámci této práce byla vyvinuta rutinně použitelná analytická metoda pro stanovení stopových koncentrací cínu založená na prekoncentraci hydridu cínu v křemenném multiatomizátoru s následnou detekcí pomocí atomové absorpční spektrometrie. Byla provedena optimalizace parametrů generování, atomizace a prekoncentrace stannanu a rovněž byly určeny analytické charakteristiky metody bez použití i s použitím prekoncentračního kroku včetně rozsahu interferencí. Účinnost prekoncentrace byla $95 \pm 5 \%$. Při optimální prekoncentrační době 120 sekund bylo dosaženo detekčního limitu $29 \text{ pg ml}^{-1} \text{ Sn}$, zatímco bez prekoncentrace činil detekční limit $143 \text{ pg ml}^{-1} \text{ Sn}$. Interference As, Se, Sb a Bi na stanovení Sn jak metodou s prekoncentrací, tak i bez prekoncentrace jsou nevýznamné. Použitelnost metody byla ověřena stanovením cínu v certifikovaném referenčním materiálu a demonstrována stanovením cínu v reálných vzorcích.

Klíčová slova

HG-AAS, multiatomizátor, stanovení cínu, stannan, záchyt v atomizátoru, interferenční studie

Abstract

A quartz multiatomizer with its inlet arm modified to serve as a trap (trap and atomizer device) was employed to trap the tin hydride and subsequently to volatilize collected analyte species with atomic absorption spectrometric detection. Generation, atomization and preconcentration conditions were optimized and analytical figures of merit of both on-line atomization as well as preconcentration modes were quantified. Preconcentration efficiency of $95 \pm 5 \%$ was found. The detection limits reached were 29 and $143 \text{ pg ml}^{-1} \text{ Sn}$, respectively, for 120 second preconcentration period and on-line atomization mode without any preconcentration. The interference extent of other hydride forming elements (As, Se, Sb and Bi) on tin determination was found negligible in both modes of operation. The applicability of the developed preconcentration method was verified by Sn determination in a certified reference material as well as by analysis of real samples.

Key words

HG-AAS, multiatomizer (multiple microflame quart tube atomizer), trap and atomizer device, tin determination, stannane, in atomizer trapping, interference study

Seznam použitých zkratk a symbolů

A – výška signálu ustáleného stavu

AAS – atomová absorpční spektrometrie

c – koncentrace

FAAS – atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací

FIT – atomizátor typu plamínek v křemenné trubici

QTA – konvenční křemenný atomizátor

MMQTA – multiple microflame quartz tube atomizer – multiatomizátor

AFS – atomová fluorescenční spektrometrie

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

HG-AAS – metoda generování hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií

i.d. – vnitřní průměr

o.d. – vnější průměr

R^2 – korelační koeficient

CRM – certifikovaný referenční materiál

T – teplota

T_{at} – teplota atomizace

T_z – teplota zachytu

T_{vol} – teplota uvolnění

m_0 – charakteristická hmotnost

FWHM – full width at half maximum – šířka píku v polovině výšky

Obsah

1 Úvod a cíle	9 -
2 Teoretická část	10 -
2.1 Cín	10 -
2.2 Generování těkavých sloučenin	11 -
2.3 Přístupy ke generování hydridů	11 -
2.4 Metody generování hydridů	13 -
2.4.1 Metody přímého přenosu	13 -
2.4.2 Kolekční metody	14 -
2.5 Separátory fází	18 -
2.6 Atomizace hydridů	18 -
2.6.1 Grafitový atomizátor	19 -
2.6.2 Plamenové atomizátory	19 -
2.6.3 Křemenné atomizátory	20 -
2.7 Mechanismus atomizace hydridů v křemenných atomizátorech	22 -
2.8 Interference	23 -
2.9 Stanovení cínu spektrometrickými metodami	24 -
3 Experimentální část	26 -
3.1 Chemikálie	26 -
3.2 Přístroje	26 -
3.3 Aparatura	28 -
3.4 Atomizátory	30 -
3.5 Pracovní procedura	31 -
3.5.1 On-line měření	31 -
3.5.2 Prekoncentrační měření se záchytem v přívodním rameni MMQTA	32 -
3.5.3 Měření účinnosti <i>in situ</i> záchytu analytu	33 -
3.6 Statistické vyhodnocení	34 -
4 Výsledková část	36 -
4.1 Optimalizace podmínek generování	36 -

4.1.1	Optimalizace koncentrace kyseliny chlorovodíkové	36 -
4.1.2	Optimalizace koncentrace NaBH ₄	37 -
4.1.3	Vliv reakční cívky	37 -
4.1.4	Optimalizace průtoku argonu	37 -
4.2	Optimalizace podmínek atomizace	39 -
4.2.2	Optimalizace průtoku vzduchu do multiatomizátoru	41 -
4.3	Analytické charakteristiky metody v on-line režimu	43 -
4.3.1	Kalibrační křivka	43 -
4.3.2	Interference	45 -
4.4	Optimalizace prekoncentračních podmínek	46 -
4.4.1	Teplotní kalibrace pasti	46 -
4.4.2	Optimalizace množství kyslíku v kroku zachytu	47 -
4.4.3	Křivka zachytu	48 -
4.4.4	Křivka uvolnění	50 -
4.4.5	Optimalizace průtoku vodíku	51 -
4.4.6	Vliv vnějšího plynu na prekoncentrační signál	52 -
4.5	Analytické charakteristiky metody v prekoncentračním režimu	53 -
4.5.1	Prekoncentrační účinnost zachytu pro <i>in situ</i> a <i>in atomizer</i> prekoncentraci	54 -
4.5.2	Studie stability zachycené formy	56 -
4.5.3	Kalibrační křivka a detekční limit	58 -
4.5.4	Stanovení Sn v CRM a reálných vzorcích	59 -
4.5.5	Interference	61 -
5	Závěr	63 -
	Použitá literatura	65 -

1 Úvod a cíle

Cílem práce byl vývoj analytické metody pro stanovení stopových koncentrací cínu. Toto stanovení je důležité kvůli toxicitě sloučenin cínu, především těch organokovových. Pro stanovení byla zvolena atomová absorpční spektrometrie ve spojení s generováním hydridu cínu a jeho následnou prekoncentrací v křemenném atomizátoru.

Za účelem vývoje metody bylo nutné nejprve optimalizovat podmínky generování a atomizace stannanu, následně najít optimální podmínky pro prekoncentraci, tj. záchyt stannanu a následné uvolnění prekoncentrované formy cínu před detekcí v křemenném atomizátoru. Cílem bylo vyvinutí rutinně použitelné analytické metody založené na prekoncentraci cínu v křemenném atomizátoru.

2 Teoretická část

2.1 Cín

Cín se v přírodě vyskytuje především ve formě cínovce (SnO_2), ze kterého se získává redukcí uhlíkem. Má dvě alotropické modifikace, za pokojové teploty je stálá bílá tetragonální modifikace β -Sn, za nižších teplot přechází v šedou modifikaci α -Sn, která má kubickou strukturu. Tento přechod se označuje jako cínový mor a projevuje se šedými práškovými skvrnami na povrchu cínu. Cín tomuto přechodu podléhá, pokud je dlouhodobě vystaven teplotám nižším než $13,2^\circ\text{C}$, lze mu zabránit pouze udržováním teploty na vyšší hodnotě nebo použitím slitiny cínu s jiným kovem na místo samotného cínu.

Cín se využívá v metalurgii pro výrobu řady slitin, například bronzu a liteřiny. Rovněž organokovové sloučeniny cínu mají celou řadu průmyslových aplikací, nejčastěji se využívají jako teplotní stabilizátory PVC, jako katalyzátory v organických syntézách či jako fungicidy. Organokovové sloučeniny cínu jsou rovněž součástí nátěrových hmot lodních trupů, kde zabraňují růstu biologických filmů, čímž prodlužují životnost lodi, snižují odpor kýlu a spotřebu paliva. Organokovové sloučeniny cínu se také používají jako biocidy v potravinářství [1], [2].

Ve své anorganické formě je cín netoxický [1], toxické jsou některé jeho organokovové sloučeniny. Organocíničitě sloučeniny způsobují podráždění kůže, rovněž u nich byla popsána neurotoxicita, hepatotoxicita a imunotoxicita [2]. Obecně nejtoxičtější jsou trisubstituované sloučeniny, které mají toxické účinky na centrální nervový systém [3], především triethylcíničitě a trimethylcíničitě sloučeniny, které mají silné neurotoxické účinky [4]. Tetrasubstituované sloučeniny mají podobný efekt jako trisubstituované sloučeniny, avšak s pozdějším nástupem účinku, který je pravděpodobně způsoben dobou potřebnou na převedení na trisubstituovaný derivát [2], [3]. Disubstituované deriváty nejsou neurotoxické, nicméně jsou silně dráždivé při požití [3].

Jak již bylo výše zmíněno, organocíničitě sloučeniny mají toxické vlastnosti a díky jejich širokému použití jsou v ekosystému velmi rozšířeny, proto je důležité jejich stanovení. Organocíničitě sloučeniny degradují postupným odštěpováním alkylů

na anorganický Sn^{IV} [3], který lze převést na těkavý hydrid a může být tedy stanoven metodou generování hydridů.

2.2 Generování těkavých sloučenin

Generování těkavých sloučenin je alternativní metodou zavádění vzorku pro spektrometrické detekční techniky, zde bude diskutováno spojení generování těkavých sloučenin s atomovou absorpční spektrometrií (AAS). Při generování těkavých sloučenin dochází k převedení analytu z kapalné fáze do plynné, ve které je uvolněná těkavá sloučenina následně atomizována a detekována. Výhodami této techniky oproti nejčastěji používanému dávkování kapalných vzorků zmlžováním jsou zejména zvýšení citlivosti, jednoduchost, selektivita i omezení interferencí při atomizaci [5]. Nejčastěji jsou generovány binární hydridy prvků, avšak generovány mohou být i alkylsubstituované hydridy, cheláty, alkyly nebo karbonyly analytu [5], [6]. V posledních letech bylo popsáno i generování těkavých forem některých přechodných a vzácných kovů například Au [7], [8], Ag [8], [9] Rh [8] a Cd [10].

Generování hydridotvorných prvků (HG) jako As, Se, Sb, Bi, Ge, Te, Pb nebo Sn [5] je nejběžnějším příkladem generování těkavých sloučenin, u něhož se také dosahuje nejlepších výsledků. Za optimalizovaných podmínek se účinnost převedení analytu na těkavý hydrid blíží 100%.

2.3 Přístupy ke generování hydridů

Dle způsobu konverze analytu na hydrid rozlišujeme generování chemické, elektrochemické a fotochemické.

Při elektrochemickém generování [11] je využívána elektrochemická cela. Ačkoliv byly publikovány i práce využívající konstrukce cely bez vodivé membrány [12], obvykle se elektrochemická cela skládá z anodového a katodového prostoru vzájemně oddělených semipermeabilní membránou, která umožňuje vodivé spojení, avšak brání promíchání reakčních produktů z katodového a anodového prostoru. Analyt je na hydrid převeden na povrchu katody redukcí elektrickým proudem. Výhodou tohoto uspořádání je eliminace redukčního činidla a tím omezení rizika kontaminace použitými

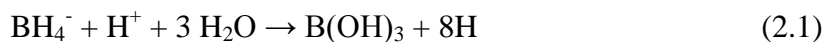
chemikáliemi [6].

Fotochemické generování [13] je nejnovější metodou generování hydridů. Toto uspořádání využívá působení UV záření v prostředí nízkomolekulárních karboxylových kyselin, výhodou je jednoduchost a vhodnost pro speciální analýzu, díky schopnosti generovat různé formy hydridů v závislosti na reakčních podmínkách. Tato schopnost může být dokumentována například již publikovanou prací na toto téma týkající se arsenu [14].

Při chemickém generování, které je nejpoužívanějším přístupem v technice generování hydridů, dochází k převedení analytu na hydrid pomocí reakce s redukčním činidlem v kyselém prostředí.

S ohledem na dobu potřebnou pro reakci, výtěžnost redukce a širokou aplikovatelnost je v současnosti pro redukci zdaleka nejčastěji využívána reakce analytu s tetrahydridoboritanem sodným v kyselém prostředí [6]. Vlastní roztok NaBH_4 bývá stabilizován hydroxidem sodným nebo draselným [5].

Mechanismus redukce analytu byl dlouho neznámý, první teorie předpokládala reakci analytu (A) s nascentním vodíkem vzniklým rozkladem tetrahydroboritanu v kyselém prostředí dle rovnic 2.1 a 2.2 [15], [16]:



Tato teorie byla dlouhou dobu přijímána, ačkoliv nikdy nebyla prokázána. V poslední době se však prosazuje nová teorie zformulovaná D'Ulivem et al. [15], [16], která je založena na postupné hydrolýze tetrahydridoboritanu v kyselém prostředí na kyselinu boritou, přičemž jakýkoliv z meziproductů hydrolýzy může reagovat s analytem za tvorby příslušného hydridu. Při rozkladu tetrahydridoboritanu vzniká velký přebytek vodíku, který usnadňuje uvolnění hydridu analytu z reakční směsi do plynné fáze, při dostatečném množství tetrahydridoboritanu dochází k převedení hydridu do plynné fáze se stoprocentní účinností [5].

Výzkumy týkající se mechanismu generování hydridů přechodných a drahých kovů ukazují, že v tomto případě se jedná o komplexnější proces, který je ovlivněn nízkou stabilitou meziproductů reakce. Kromě příslušných hydridů mohou při generování vznikat i nanočástice či přímo volné atomy [8].

2.4 Metody generování hydridů

Metody generování hydridů lze rozdělit na metody přímého přenosu (on-line atomizace), kdy je hydrid analytu veden přímo do atomizátoru a detekován, a na kolekční (prekoncentrační) metody, kdy je hydrid analytu během generování zachytáván na určitém místě aparatury a následně uvolněn do atomizátoru a detekován najednou [6].

2.4.1 Metody přímého přenosu

Tyto metody lze dle uspořádání experimentální aparatury dále rozčlenit na dávkové, kontinuální a průtokové injekční.

Dávkové uspořádání

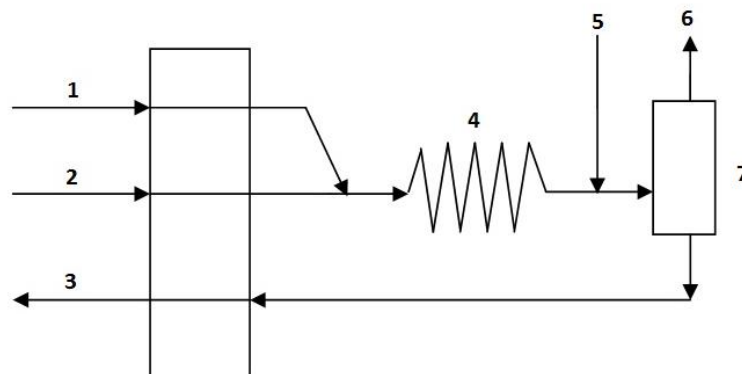
Výhodou tohoto uspořádání je jeho jednoduchost. Jde o diskontinuální metodu, generování hydridů probíhá v plastové nebo skleněné nádobě, která slouží současně jako generátor a separátor kapalně a plynné fáze. V tomto uspořádání je do nádoby nadávkován okyselený vzorek, ke kterému je poté přidán roztok tetrahydridoboritanu sodného. Nosný plyn může být přiváděn do mrtvého objemu nádoby nebo pod hladinu kapaliny, odkud s sebou strhává vzniklý hydrid z reakční směsi, hrozí tak ale zvýšení šumu měření. Další vzorek může být nadávkován až po odstranění reakční směsi a vypláchnutí nádoby [6].

V současnosti toto uspořádání není příliš využíváno, bylo upozaděno použitím průtokových metod uvedených níže [5].

Kontinuální uspořádání

V tomto uspořádání se měří signál za ustáleného stavu. Vzorek může být před vlastním měřením okyselen a pak je jeho konstantní tok přímo mísen s konstantním tokem tetrahydridoboritanu sodného, nebo systém obsahuje navíc kanál pro kyselinu, která je mísená s roztokem vzorku v mísící cívce. Reakční směs poté prochází reakční cívkou, kde dochází k uvolnění hydridu do plynné fáze. Nosný plyn transportující hydrid do atomizátoru bývá přiváděn za reakční cívku, reakční směs je společně

s nosným plynem vedena do separátoru fází, kde dochází k oddělení plynné a kapalné fáze. Plynná fáze tvořená hydridem, nosným plynem a vodíkem, který vzniká při rozkladu NaBH_4 , je vedena do atomizátoru. Zreagovaná kapalina je vedena do odpadu [5]. Schéma možného zapojení je uvedeno na obrázku 2.1.



Obr. 2.1 : Schéma kontinuálního zapojení

1 – roztok NaBH_4 , 2 – roztok vzorku, 3 – odvod do odpadu, 4 – reakční cívka,
5 - nosný plyn, 6 – odvod k atomizátoru, 7 – separátor fází

Průtokové injekční uspořádání

Experimentální uspořádání je obdobné kontinuálnímu zapojení, rozdíl je v nahrazení proudu vzorku proudem nosiče, do kterého je pomocí injekčního ventilu injektován definovaný objem vzorku, který podléhá disperzi. Signál má tvar nesymetrického píku s chvostující sestupnou částí píku, výška signálu je nižší než u kontinuálního zapojení, protože není dosaženo ustáleného stavu [6].

2.4.2 Kolekční metody

Pro dosažení nižších limitů detekce lze v metodách využívajících generování hydridů použít prekoncentraci z plynné fáze. V tomto případě je hydrid analytu zachytáván v určité části systému. Existuje několik způsobů záchytu: záchyt v absorpčním médiu [5], [17], tlaková prekoncentrace [5], [18], záchyt vymrazováním [5], [19], [20], [21] a záchyt v atomizátoru [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28].

Prekoncentraci lze provádět ve speciálním prekoncentračním zařízení, například při kolekci vymrazováním nebo lze analyt prekoncentrovat v atomizátoru (označováno jako *in atomizer* záchyt). Pokud je záchyt analytu prováděn přímo v části atomizátoru

umístěné v optické ose, označuje se jako *in situ*.

Obecnou nevýhodou všech kolekčních metod je větší časová náročnost v porovnání s metodami přímého přenosu, na druhou stranu umožňují dosažení nižších limitů detekce.

Nejstarší kolekční metody – záchyt pod tlakem a záchyt v absorpčním médiu – se již v dnešní době téměř nevyužívají, populární byly především v 70. letech. V dnešní době jsou upozaděny modernějšími metodami, především v současnosti nejpopulárnější technikou *in situ* prekoncentrace v grafitových atomizátorech či kolekcí vymrazováním, jejíž velkou výhodou je vhodnost pro speciální analýzu.

Kolekce vymrazováním

Kolekce vymrazováním [5], [19], [20], [21] využívá k záchytu past ve tvaru U trubice, která je ponořena v kapalném dusíku. Směs vodíku, nosného plynu a hydridu analytu prochází touto trubicí, přičemž vodík a nosný plyn pastí prochází a hydrid analytu je zachytáván. Po ukončení kolekce je zachycený hydrid uvolněn zahřátím pasti a nosným plynem je transportován do atomizátoru [5].

Výhodou kolekce vymrazováním je, že hydrid může být zachycen z velmi velkého objemu vzorku a po záchytu může být velmi rychle uvolněn do atomizátoru, čímž lze dosáhnout vysoké citlivosti metody. Nejdůležitější výhodou kolekce vymrazováním je vhodnost pro speciální analýzu, specíe jsou z pasti uvolňovány podle jejich vzrůstajícího bodu varu, a tak mohou být jednotlivé specíe detekovány postupně [21].

Nevýhodou prekoncentrace vymrazováním je nevhodnost pro stanovení méně stabilních hydridů, například plumbanu, tellanu a stannanu [6].

Kolekce v atomizátoru

Kolekce v atomizátoru se skládá ze dvou kroků. Z kroku záchytu, kdy je těkává forma analytu zachytávána v atomizátoru, dokud není generování ukončeno, a z následného volatilizačního kroku, kdy je zachycená forma analytu velmi rychle uvolněna a atomizována.

Vlastní záchyt může být proveden různými způsoby, nejčastěji je využíváno *in situ* záchytu v grafitových kyvetách, [25], [26], [29], [30], [31]. Další možností je záchyt na křemenném povrchu atomizátoru s následnou atomizací v tomto atomizátoru [22],

[23], [24] a záchyt na křemenných trubicích vložených do plamene hořáku s následnou atomizací v plameni (FAAS) [27], [28], [32]. Je známo i použití kovových materiálů jako prekoncentračních povrchů [33], např. odporově vyhřívána wolframová spirála sloužila pro záchyt a uvolnění v modifikovaném křemenném atomizátoru [32], [34], [35], [36]

In situ záchyt analytu v grafitové kyvetě poprvé použil Drasch et al. [37], tato metoda je v současnosti nejpopulárnějším přístupem ke kolekci analytu v atomizátoru [6]. Těkavá forma analytu je zachycena v grafitové kyvetě vyhřáté na teplotu záchytu, obvykle v rozmezí teplot 300 – 600 °C, ve druhém kroku je analyt volatilizován a atomizován při teplotě obvykle vyšší než 2000 °C. Účinnost záchytu je ovlivněna designem kyvety, povrchem kde dochází k záchytu, teplotou záchytu a průtokem nosného plynu. Povrch kyvety bývá modifikován nejčastěji paladiem nebo iridiem [5].

Pro kolekci analytu byly použity i modifikované křemenné atomizátory využívající pro záchyt wolframovou spirálu. Při záchytu je wolframová spirála zahřata na teplotu záchytu, po ukončení kolekčního kroku je proveden volatilizační krok zahřátím spirály na atomizační teplotu a zapnutím přívodu vodíku do atomizátoru. Atomizátory s wolframovou spirálou byly použity pro stanovení Se [38], Sb [39] a Bi [40]. Tato metoda je použitelná pro rutinní analýzy, nevýhodou je obecně horší citlivost v porovnání s grafitovou kyvetou [33]. Pro záchyt arsanu a selanu byl použit i wolframový trubkový atomizátor [41].

Pro záchyt hydridů Sn, Ge [27] a Ni [28] byl popsán záchyt analytu na křemenné trubici chlazené vodou umístěné nad hořákem FAAS. Během chlazení trubice je na jejím povrchu analyt zachytáván, uvolnění analytu nastane po přerušení chlazení trubice vodou [27], [32]. Nevýhodou tohoto uspořádání je však horší citlivost a velký šum měření způsobený acetylenovým plamenem [33].

Záchyt na křemenném povrchu s následnou atomizací s využitím konvenčního křemenného atomizátoru (QTA) popsal Korkmaz et al. [32], [33], [42]. Hydrid analytu byl zachytáván na vnitřním povrchu křemenné trubičky, která byla odporově vyhřívána na teplotu záchytu a sloužila jako past. Volatilizace analytu byla provedena zahřátím na volatilizační teplotu a současným zapnutím přívodu vodíku z generátoru. Takto uvolněný analyt byl zaváděn do QTA, kde byl detekován. Přívod vodíku byl ovládán zapnutím a vypnutím pumpy generátoru. Tato technika byla využita pro stanovení Pb

[42], Cd [43] a Sb [44]. Obdobné uspořádání s MMQTA bylo využito ke stanovení Sb [45]. Nevýhodou tohoto systému jsou ztráty při zachytu hydridu analytu v přítomnosti vodíku z generátoru a transportní ztráty ve volatilizačním kroku [6], [33].

Jiným přístupem k zachytu na křemenném povrchu je využití prekoncentračního zařízení na bázi křemenného multiatomizátoru (tzv. *trap and atomizer device*), jež bylo vyvinuto s cílem překonat nedostatky zachytu na vnitřním povrchu křemenné pasti, což jsou především ztráty analytu dané přítomností vodíku při zachytu a transportní ztráty způsobené přítomností chladnějších míst aparatury mezi místem zachytu a atomizátorem [6], [33]. Jako past slouží modifikované přívodní rameno multiatomizátoru (MMQTA). Multiatomizátor je blíže popsán v kapitole 2.6.3.

Přívodní rameno MMQTA je modifikováno kapilárou umožňující přívod kyslíku. Dále je zevnějšku kryto odporově vyhřívanou spirálou, pomocí které lze kontrolovat teplotu v přívodním rameni nezávisle na teplotě atomizace. Pro zachyt je přívodní rameno MMQTA vyhřáto na teplotu zachytu a kapilárou je do místa zachytu přiváděn stechiometrický nadbytek kyslíku oproti vodíku. Směs kyslíku a vodíku, který vzniká při generování rozkladem tetrahydridoboritanu, vzplane za vzniku plamínku lokalizovaného na konci kapiláry přivádějící kyslík. Veškerý vodík z generátoru je spálen ve vzniklém plamínku, čímž je zamezeno ztrátám analytu při zachytu, které by v přítomnosti vodíku byly nevyhnutelné [6], [33]. Hydrid analytu je v plamínku rozložen, předpokládá se, že je převeden na příslušný oxid a zachycen na křemenném povrchu [6], [33].

Pro uvolnění analytu je past vyhřáta na teplotu volatilizace, po jejím dosažení je uzavřen přívod kyslíku a je otevřen přívod vodíku. Předpokládá se, že interakce oxidů analytu s křemenným povrchem se oslabí nebo jsou oxidy analytu zredukovány přiváděným vodíkem a následně uvolněny, případně probíhají oba tyto děje současně [6], [33]. Tato metoda byla využita pro stanovení Sb a Bi [22], As a Se [23], Pb [24].

Pro stanovení Bi byla popsána metoda využívající *in situ* zachyt hydridu v konvenčním křemenném atomizátoru. Při kroku zachytu je kapilárou do T spojení přívodního a optického ramene přiváděn kyslík, pro uvolnění je proud kyslíku nahrazen vodíkem [46]. Obdobně byla popsána metoda využívající *in situ* zachyt hydridu v konvenčním křemenném atomizátoru pro Sb [47].

2.5 Separátory fází

Separátory kapalné a plynné fáze lze rozdělit na hydrostatické, membránové a separátory s nuceným odtahem.

Hydrostatické separátory jsou díky jejich jednoduchosti využívány nejčastěji, jedná se o U trubice, ve kterých sloupec kapaliny vyrovnává malé výkyvy tlaku v aparatuře. Do jednoho ramene separátoru je přiváděna reakční směs, dochází k oddělení plynné fáze, která je vedena do atomizátoru a kapalná fáze odchází druhým ramenem do odpadu. Nevýhodou hydrostatických separátorů je to, že mohou vykompenzovat jen malé přetlaky v aparatuře. Při kolekci vymrazováním vzniká v aparatuře přetlak, který hydrostatický separátor nemůže kompenzovat [48].

Separátory s nuceným odtahem jsou nádoby, ze kterých je kapalná fáze odčerpávána pomocí peristaltické pumpy. Obvykle mají malý vnitřní objem a jsou tudíž vhodné pro průtokové injekční generování, rovněž jsou schopné kompenzovat velké přetlaky v aparatuře a jsou tedy vhodné i pro záchyt pomocí vymrazování [48].

Membránové separátory využívají mikroporézní membránu, která je propustná pouze pro plyny. Kapalina protéká trubičkou s tubulárně umístěnou membránou, přes níž prochází pouze plynná fáze a kapalná fáze je vedena do odpadu. Výhodou těchto separátorů je eliminace spreje [5].

2.6 Atomizace hydridů

Obecnými požadavky na atomizátor v metodě HG-AAS jsou: kompletní převedení analytu na volné atomy, dlouhá doba setrvání volných atomů v optické ose spektrometru, minimální příspěvek atomizátoru k šumu měření a co největší odolnost proti atomizačním interferencím [33].

V současnosti se pro atomizaci využívají atomizátory několika typů: grafitový atomizátor, difúzní plamen, plamínek v křemenné trubici, vyhřívaná křemenná trubice a plamen acetylen-vzduch.

2.6.1 Grafitový atomizátor

Tento atomizátor je možné použít jak v režimu kolekčním, tak v režimu přímého přenosu, avšak v technice HG-AAS se používá téměř výhradně režim kolekční. Kolekce hydridu analytu v tomto atomizátoru byla již popsána v oddílu 2.4.2.

Při přímém zavádění hydridu do grafitové kyvety je výhodné použít boronitridovou trubičku propojující generátor hydridů s grafitovou kyvetou, tak je zamezeno ztrátám hydridu při transportu do kyvety [49].

Obecně je tato metoda v porovnání s externě vyhřívanou křemennou trubicí méně citlivá, avšak s větší odolností proti atomizačním interferencím [33].

2.6.2 Plamenové atomizátory

Při využití difúzního plamene jako atomizační techniky jsou hydridy unášeny nosným plynem přímo do plamene. Difúzní plamen byl nejvíce využíván v době krátce po objevení techniky generování hydridů jako zaváděcí techniky pro AAS, nicméně v současnosti se především kvůli vysokému šumu, vysoké nespecifické absorpci a velmi krátké době setrvání volných atomů v optické dráze téměř nepoužívá [33]. Avšak optimalizované a miniaturizované atomizátory tohoto typu jsou využívány jako standardní atomizátor v metodách atomové fluorescenční spektrometrie (AFS) [50].

Plamen acetylen-vzduch je pro atomizaci využíván buď přímo, nebo ve spojení s křemennou trubicí, která je vložena do plamene a plamen v tomto případě slouží jen k ohřátí křemenného atomizátoru na atomizační teplotu. Ve druhém případě je dosaženo zlepšení citlivosti a detekčních limitů oproti použití pouze samotného plamene, avšak tyto parametry jsou stále horší než při použití externě vyhřívaného křemenného atomizátoru [32].

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.4.2 plamen acetylen-vzduch lze pro atomizaci využít i při prekoncentračních měřeních, kdy je do plamene vložena U trubice, která je chlazená vodou, takže její povrch má nižší teplotu, než je teplota plamene. Na povrchu této trubice dochází po dobu jejího chlazení vodou k zachytávání analytu. Pro uvolnění je proud chladící vody nahrazen proudem vzduchu, přičemž dochází k rychlému ohřátí trubice a uvolnění prekoncentrovaného analytu [32]. Nevýhodou při využití FAAS je

nízká citlivost a vysoký šum této atomizační techniky [6].

2.6.3 Křemenné atomizátory

Atomizátory tohoto typu mají většinou tvar T trubice, jejíž optické rameno je umístěno v optické ose spektrometru. Tyto atomizátory lze rozdělit na atomizátory typu plamínek v trubici (FIT), konvenční křemenné atomizátory (QTA) a multiatomizátory (MMQTA).

Hydridy jsou v těchto atomizátorech atomizovány reakcemi s vodíkovými radikály, volné atomy analytu jsou stabilní uvnitř oblaku těchto radikálů, mimo ně podléhají rekombinacím [51], [52].

Atomizátor typu FIT

Tyto atomizátory nevyžadují vnější vyhřívání, avšak plynná fáze musí obsahovat dostatek vodíku nutného pro vznik plamene.

Atomizátory typu FIT využívají kapiláru přivádějící do středu atomizátoru kyslík. Kapilára vede skrz přívodní rameno atomizátoru a ústí před spoj optického a přívodního ramene atomizátoru. Na konci této kapiláry dochází ke vzniku difúzního plamínku kyslík-vodík, v tomto plamínku jsou reakcemi mezi kyslíkem a vodíkem tvořeny vodíkové radikály. Vzniká tak oblak radikálů, fixovaný na konci kapiláry, ve kterém jsou hydridy analytu atomizovány a volné atomy jsou dále vedeny do optického ramene, kde jsou detekovány [5], [53].

Konvenční křemenné atomizátory (QTA)

Atomizátory tohoto typu jsou pro atomizaci hydridů využívány nejčastěji [54]. QTA jsou vyhřívány odporově nebo plamenem v rozmezí teplot 700 – 1100°C. Oblak vodíkových radikálů je tvořen na začátku horké zóny reakcemi mezi kyslíkem a vodíkem.

Pro dosažení optimální citlivosti je potřebné určité minimální množství kyslíku, toto množství je závislé na atomizační teplotě, při vyšších atomizačních teplotách je postačující nižší množství kyslíku [33]. QTA atomizátory neobsahují žádný speciální přívod kyslíku, množství kyslíku potřebné pro reakci je obvykle pokryto stopami

kyslíku v reagentech a v nosném plynu a difúzí kyslíku z okolního prostředí volných konci optického ramene [53].

Výhodou QTA je vysoká citlivost, která je dána dlouhou dobou setrvání volných atomů v optické ose. Hlavním nedostatkem QTA je nízká odolnost proti atomizačním interferencím a často nedostatečná linearita kalibračních závislostí. Tyto nevýhody jsou způsobeny zánikem volných atomů mimo oblak vodíkových radikálů, který vyplňuje jen malou část optického ramene [5].

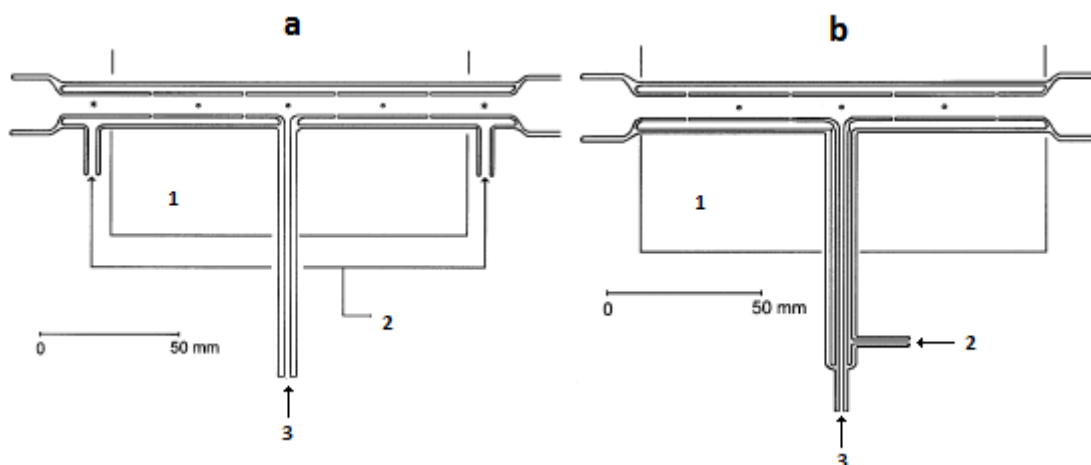
Multiatomizátor (MMQTA)

Multiatomizátor byl navržen s cílem překonat výše zmíněné nedostatky konvenčních křemenných atomizátorů, způsobené nedostatečným vyplněním optického ramene vodíkovými radikály [54].

Multiatomizátor je dvouplášťový externě vyhřívaný atomizátor skládající se ze dvou soustředných trubice. Vnitřní trubice slouží jako optická trubice a na rozdíl od QTA je děrovaná, těmito otvory může do optického ramene vstupovat kyslík, který je přiváděn do vnějšího ramene. U těchto vstupů dochází díky reakci kyslíku s vodíkem ke vzniku vodíkových radikálů, které vyplňují větší část optického ramene a zabraňují tak odumírání volných atomů. MMQTA si zachovává vynikající citlivost QTA a díky vyplnění větší části optického ramene vodíkovými radikály má multiatomizátor v porovnání s QTA větší linearitu kalibračních závislostí i větší odolnost vůči atomizačním interferencím [54], [55].

I přes tato zlepšení je například odolnost proti interferencím stále o dva řády nižší než u miniaturního difúzního plamene, to je pravděpodobně způsobeno tím, že vodíkové radikály nevyplňují celé optické rameno multiatomizátoru, ale existují zde prostory bez vodíkových radikálů, ve kterých se volné atomy analytu rekombinují [33].

Schéma některých možných konstrukčních uspořádání multiatomizátorů jsou uvedena na obrázku 2.2. Tyto konstrukce se liší způsobem přívodu vnějšího plynu. Jako vnější plyn se používá plyn obsahující kyslík, nejčastěji vzduch nebo směs argonu a kyslíku [55].



Obr. 2.2 : Některé možné konstrukce multiatomizátoru

převzato a upraveno z [55]

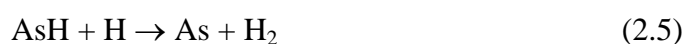
1 – vyhřívaná část, 2 – přívod vnějšího plynu, 3 – směs plynů z generátoru

2.7 Mechanismus atomizace hydridů v křemenných atomizátorech

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.6.3, atomizace hydridů probíhá interakcí s vodíkovými radikály, které vznikají reakcí mezi kyslíkem a vodíkem. Bylo prokázáno, že v nepřítomnosti vodíku nejsou hydridy atomizovány, v metodách přímého přenosu je vodík však přítomen jako produkt rozkladu tetrahydridoboritanu sodného [56].

Potřebné množství kyslíku závisí na atomizační teplotě, celkovém průtoku plynů atomizátorem a na vnitřním průřezu přívodního a optického ramene atomizátoru. Požadavek na kyslík je v QTA obvykle pokryt stopami kyslíku v reagentech a nosném plynu i difúzí z okolí [6], v multiatomizátoru je potřebné množství kyslíku přiváděno do mezipláští optického ramene. Obecně musí být poměr kyslíku a vodíku v atomizátoru udržován pod hodnotou 0,5 [51].

Poloha vzniklého oblaku vodíkových radikálů je dána konstrukcí atomizátoru, teplotním profilem atomizátoru a průtokem plynů atomizátorem [48]. Atomizace probíhá sledem reakcí, které lze ilustrovat na příkladu arsenu následujícími rovnicemi [5]:



Volné atomy analytu mohou zanikat chemickou cestou, kdy podléhají rekombinačním reakcím mimo oblak vodíkových radikálů, ve kterém volné atomy termodynamicky zakázané nebo mohou být pouze odnášeny proudem nosného plynu, který je odvádí mimo optické rameno atomizátoru. Obvykle všechny volné atomy zanikají před dosažením konce optické trubice [57].

2.8 Interference

V metodách AAS obecně rozlišujeme spektrální a nespektrální interference. Spektrální interference jsou způsobeny absorpcí záření jinými látkami než atomy daného analytu ve volném stavu. Nespektrální interference jsou zpravidla dány vlastnostmi roztoku vzorku, především rušivým vlivem matrice.

Při využití metody generování hydridů jsou spektrální interference velmi výrazně omezeny v porovnání s použitím zmlžování kapalných vzorků v FAAS. Nespektrální interference mohou nastat v plynné fázi nebo v kapalně fázi během generování hydridů a jejich uvolnění do plynné fáze [5].

Interference v kapalně fázi jsou způsobeny interferentem přítomným v roztoku vzorku. Interferent může způsobit změnu rychlosti uvolnění hydridu do plynné fáze nebo může ovlivnit účinnost tohoto uvolnění. Interference mohou mít přímý efekt, kdy jsou pozorovány současně s generováním, nebo se mohou projevovat jako paměťové efekty.

Interference v plynné fázi jsou nejčastěji způsobeny jinými hydridotvornými prvky nebo kapalným sprejem vznikajícím v generátoru. K těmto interferencím může docházet v mrtvém objemu generátoru, ve spojovacích hadičkách nebo v atomizátoru [5].

Interference v plynné fázi lze rozlišit na interference během transportu a interference v atomizátoru. Transportní interference nastávají během transportu hydridu z roztoku vzorku do atomizátoru a způsobují zpoždění nebo ztrátu hydridů. Interference při atomizaci jsou způsobeny reakcí volných atomů analytu s interferentem, kdy dochází ke snížení počtu volných atomů v atomizátoru či zkrácení jejich doby života a tím i ke snížení signálu. Rozsah interferencí závisí především na typu atomizátoru, největší odolnost proti interferencím vykazuje atomizátor typu miniaturního difúzního plamene [33].

2.9 Stanovení cínu spektrometrickými metodami

Pro stanovení cínu byla vyvinuta řada metod. Grafitová kyveta je ve spojení s hydridovou technikou využívána téměř výhradně pro stanovení využívající *in situ* záchyt analytu. Sturgeon et al. popsal metodu stanovení cínu v mořských sedimentech pomocí *in situ* záchytu stannanu v grafitové kyvetě s detekčním limitem $2,0 \text{ pg ml}^{-1}$ [58], stejný autor rovněž popsal obdobnou metodu stanovení cínu v grafitové kyvetě s povrchem modifikovaným pomocí Pd, přičemž byl získán detekční limit $3,7 \text{ pg ml}^{-1}$ [59]. S použitím *in situ* záchytu hydridu cínu v zirkoniem modifikované grafitové kyvetě bylo dosaženo detekčního limitu 25 pg ml^{-1} Sn [26].

Bylo popsáno stanovení cínu pomocí *in situ* záchytu stannanu v křemenné trubici umístěné nad hořákem FAAS. Tato trubice je při záchytu hydridu chlazená vodou, pro uvolnění hydridu je vypnuto chlazení trubice a voda je velmi rychle odčerpána. V tomto uspořádání činil detekční limit $8,0 \text{ ng ml}^{-1}$ [27].

Cín byl stanoven pomocí *in situ* záchytu stannanu na povrchu wolframové spirály modifikované iridiem s detekčním limitem $0,065 \text{ ng ml}^{-1}$ [34].

Pro stanovení cínu v ovocných džusech byla použita atomová absorpční spektrometrie ve spojení s grafitovou kyvetou, avšak s kapalným dávkováním. Dosažený detekční limit byl výrazně horší a činil $0,3 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ [60].

Pro stanovení cínu v přírodních vodných vzorcích byla použita AAS ve spojení s grafitovou kyvetou a kapalným dávkováním s využitím dusičnanu strontnatého jako modifikátoru. Detekční limit byl $4,31 \text{ ng ml}^{-1}$ [61].

Pro stanovení cínu byla použita i AFS, byla vyvinuta metoda využívající generování hydridů ve spojení s fluorescenčním detektorem pro simultánní stanovení Pb, Cd a Sn v biologických vzorcích. Dosažený limit detekce byl $0,058 \text{ ng ml}^{-1}$ [62].

Dále bylo popsáno simultánní stanovení As, Sb, Bi, Ge, Se, Te, Hg a Sn pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Pro cín byl získán detekční limit $1,62 \text{ ng ml}^{-1}$ [63].

Pro stanovení cínu byla vyvinuta kontinuální průtoková metoda generování hydridů s detekcí pomocí spektrometrie laserem indukovaného mikroplazmatu (LIBS), dosažený limit detekce byl $0,3 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ [64].

Nejnověji bylo publikováno stanovení cínu v přírodních vodách s využitím extrakce

analytu na tuhé fázi s následnou detekcí pomocí ICP-MS. Dosažený detekční limit činil $0,011 \text{ ng ml}^{-1}$ [65].

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro přípravu roztoků byla používána deionizovaná voda z přístroje Watrex Ultrapur (Watrex, USA) a kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$, která byla připravena naředěním 37% HCl čistoty p. a. (Merck, Německo).

Jako redukční činidlo byl používán 1,5% NaBH_4 (Sigma Aldrich, Německo, 98%) v 0,5% KOH čistoty p. a. (Lach – Ner, ČR). Roztok NaBH_4 byl po přípravě zfiltrován přes nylonový membránový filtr (Whatman, Velká Británie) o porositě $0,45 \mu\text{m}$ a poté skladován ve zmrazeném stavu.

Standardní roztoky Sn byly připravovány ze standardního roztoku cínu o koncentraci 1 mg ml^{-1} (BDH Chemicals Ltd., Velká Británie) a pomocí deionizované vody a kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ byly naředěny na požadovanou koncentraci. Tyto roztoky byly připravovány každý den čerstvé.

Při interferenčních studiích byly využívány tyto standardní zásobní roztoky o koncentraci interferentu 1 mg ml^{-1} : Sb^{III} (BDH Chemicals Ltd., Velká Británie), Se^{IV} (Sigma Aldrich, Německo), Bi^{III} (Merck, Německo) a As^{III} (Sigma Aldrich, Německo).

Pro ověření vyvinuté metody byl použit certifikovaný referenční materiál (CRM) typu fortifikovaná dešťová voda TMRAIN-04 (Environment Canada, Kanada) a dále také reálné vzorky, jimiž byly konzervované kompoty a minerální voda, zakoupené v supermarketu.

Pro čištění atomizátoru byla používána směs 40% HF čistoty p. a. (Spolchemie, ČR) a 65% HNO_3 čistoty p. a. (Lach – Ner, ČR) v poměru 7:3.

Při měření byly používány tyto plyny: argon čistoty 99,996 % (SIAD, ČR), kyslík čistoty 99,5% (SIAD, ČR), vodík čistoty 99,8 % (SIAD, ČR) a vzduch, jehož zdrojem byl kompresor v laboratoři.

3.2 Přístroje

Spektrometr: Varian SpectrAA 30 (Varian, Austrálie)

Software: SpectrAA 300/400, verze 01.30.203 (Varian, Austrálie)

Korekce pozadí:	nepoužívána
Zdroj záření:	Sn výbojka s dutou katodou (Varian, Austrálie)
Napájecí proud:	7,0 mA
Režim měření:	plocha píku nebo měření signálu ustáleného stavu

nebo

Spektrometr:	GBC SavantAA (GBC Scientific Equipment, Austrálie)
Software:	SavantAA verze 3.02b1 (GBC Scientific Equipment, Austrálie)
Korekce pozadí:	nepoužívána
Zdroj záření:	Sn superlampa (Photron Ltd., Austrálie)
Napájecí proud/napětí:	12 mA/10V
Pomocný proud:	2 – 14 mA
Režim měření:	plocha píku

Při měření na obou přístrojích byla použita metoda pro stanovení cínu při vlnové délce 286,3 nm a šířce spektrálního intervalu 0,5 nm.

Dále byly v průběhu měření použity tyto přístroje:

Programovatelná multikanálová peristaltická pumpa Ismatec MCP (Ismatec, Švýcarsko) s hadičkami z TYGONu o vnitřním průměru i.d. 0,51 mm pro čerpání NaBH₄, 1,02 mm pro čerpání roztoku vzorku/slepého pokusu a 1,85 mm pro odtah ze separátoru.

Pro nastavení průtoku plynů byly použity regulátory hmotnostního průtoku typu FMA-2402A, FMA-2404A a FMA-2618A (Omega, USA) a rotametr FM 042–15 (Cole Parmer, USA).

Digitální průtokoměr Humonics (Agilent Technologies, USA) byl použit pro kalibraci průtoků regulátorů hmotnostního průtoků plynů i rotametrů.

Digitální teploměr s termočlánkem typu K (Digi Sense Thermocouple Thermomether model 8528-20, Cole Parmer, USA) byl použit pro kalibraci teploty atomizátoru v místě prekoncentrace i atomizace.

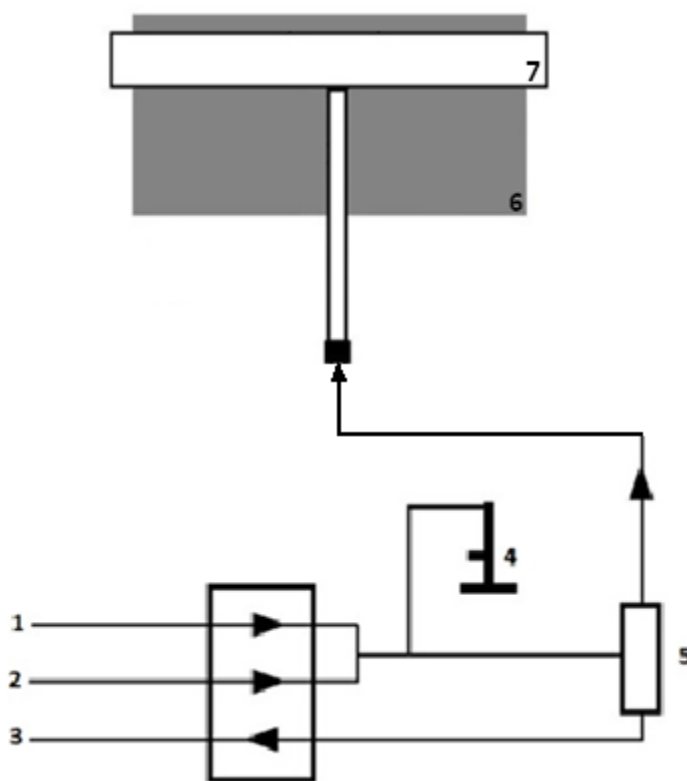
Atomizátory byly vyhřívány na atomizační teplotu pomocí elektrické pícky se

zpětnou vazbou typ AEHT-01 (RMI, ČR).

Pro odporové vyhřívání přívodního ramene multiatomizátoru byl použit laboratorní napájecí zdroj typu PS 3065-10 B (Elektro-Automatik, Německo).

3.3 Aparatura

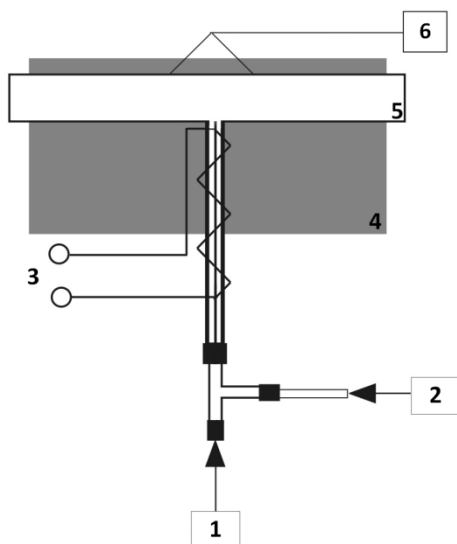
Pro měření byla využívána aparatura ve třech uspořádáních. Během optimalizace podmínek generování a atomizace stannanu byla aparatura použita v režimu přímého přenosu (on-line měření), jejíž schéma je uvedeno na obrázku 3.1. V tomto případě byl pro atomizaci použit konvenční křemenný atomizátor, nebo multiatomizátor. Rozměry použitých atomizátorů jsou uvedeny v tabulce 3.1.



*Obr. 3.1: Schéma použité aparatury
převzato a upraveno z [22]*

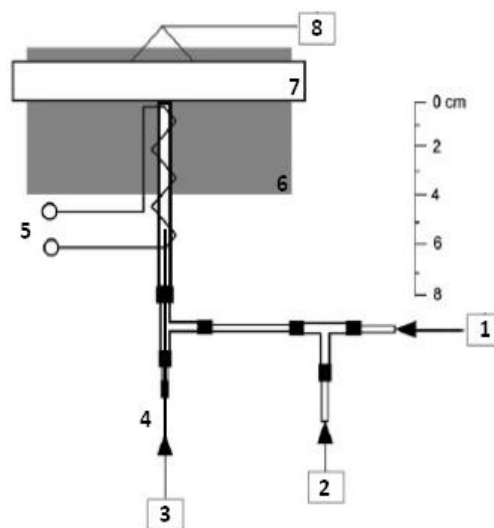
1 – roztok NaBH_4 , 2 – roztok vzorku nebo $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, 3 – odtah do odpadu,
4 – přívod argonu, 5 – separátor fází, 6 – pítka atomizátoru, 7 – atomizátor (QTA
nebo MMQTA)

V pozdějších měřeních byla pro zabránění transportním ztrátám aparatura použita v zapojení, kdy byla pro vedení plynné fáze do atomizátoru využita chromatografická kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm (Supelco, Německo), vložená do přívodního ramene a ústící až do optické osy multiatomizátoru. Toto zapojení je uvedeno na obrázku 3.2. Na obrázku uvedený přívod vodíku mohl být otevřen nebo uzavřen, v závislosti na tom, zda měření sloužilo, nebo nesloužilo jako referentní signál pro určení prekoncentrační účinnosti (podrobněji viz kapitola 3.5.1). Pokud bylo měření prováděno jako referentní signál, byl do plynné fáze přiváděn vodík, v ostatních případech byl přívod vodíku vypnut. Při on-line měřeních nebylo využíváno vyhřívání přívodního ramene pomocí spirálky z odporového drátu (kanthal, průměr 0,65 mm, měrný odpor $4,17 \Omega \text{ m}^{-1}$, (ELCHEMCo, ČR)).



Obr. 3.2: On-line zapojení s kapilárkou

- 1 – přívod plynné fáze ze separátoru
- 2 – přívod vodíku, 3 – spirálka
- 4 – píčka atomizátoru
- 5 – atomizátor
- 6 - přívod vzduchu do MMQTA



Obr. 3.3: Zapojení při

prekoncentračním měření

- 1 – přívod plynné fáze ze separátoru
- 2 – přívod vodíku, 3 – přívod kyslíku
- 4 – kapilára, 5 – spirálka
- 6 – píčka atomizátoru, 7 – atomizátor
- 8 – přívod vzduchu

Na obrázku 3.3 je uvedeno zapojení, které bylo používáno při měření v prekoncentračním režimu. V tomto režimu byl během kroku zachytu do přívodního ramene vyhřátého na teplotu zachytu přiváděn kyslík. V kroku uvolnění (volatilizační

krok) byl po vyhřátí přívodního ramene na volatilizační teplotu přívod kyslíku vypnut a následně otevřen kanál pro přívod vodíku. Blíže je pracovní postup popsán v kapitole 3.5.2.

Při vlastním měření byly roztoky vzorku případně kyseliny chlorovodíkové o koncentraci $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, která sloužila jako slepý pokus, a roztok tetrahydridoboritanu sodného nasávány do aparatury pomocí peristaltické pumpy. Rychlost čerpání roztoku NaBH_4 byla $1,1 \text{ ml min}^{-1}$ a rychlost čerpání roztoku vzorku nebo $0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ byla $3,6 \text{ ml min}^{-1}$. Vedení kapaliny za peristaltickou pumpou bylo realizováno pomocí teflonových hadiček o vnitřním průměru 1,0 mm. Mísení roztoku tetrahydridoboritanu a roztoku vzorku/slepého pokusu bylo realizováno pomocí T spoje zhotoveného z materiálu PEEK (polyether ether keton), stejný spoj byl využit i pro zavádění nosného plynu argonu.

Reakční cívka nebyla využívána. Reakční směs byla vedena z T-spoje přímo do separátoru fází s nuceným odtahem, kde docházelo k oddělení kapalně a plynné fáze. Plynná fáze byla vedena do atomizátoru a kapalná fáze byla odváděna do odpadu peristaltickou pumpou rychlostí $9,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Reakční podmínky se lišily v závislosti na použitém režimu měření a konkrétním zapojení, blíže jsou reakční podmínky uvedeny v kapitole 3.5.

3.4 Atomizátory

Pro atomizaci hydridu byl použit konvenční křemenný atomizátor (Perkin Elmer, USA) a několik kusů multiatomizátorů v konstrukčním provedení uvedeném na obrázku 1.2 (typ a). Rozměry atomizátorů jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1: Rozměry použitých atomizátorů

Parametr	QTA	MMQTA	
		1	2
délka optické dráhy (mm)	160	150	150
o.d. atomizátoru (mm)	14	14	14
i.d. optické trubice (mm)	7	6	6
délka přívodního ramene (mm)	90	100	95

Parametr	QTA	MMQTA	
		1	2
o.d. přívodního ramene (mm)	8	4	4
i.d. přívodního ramene (mm)	1	2	2

Atomizátory byly v případě potřeby čištěny ve směsi kyseliny fluorovodíkové a dusičné v poměru 7:3 po dobu minimálně 15 minut, poté byly omyty deionizovanou vodou a usušeny.

3.5 Pracovní procedura

Experimenty byly prováděny v kolekčním režimu a v režimu přímého přenosu. V režimu přímého přenosu byla vyhodnocována plocha signálu nebo výška ustáleného stavu. V práci jsou uváděny průměrné hodnoty alespoň tří opakovaných měření, nejistota výsledku je vyjádřena pomocí směrodatné odchylky daných měření. Nejistota výsledku je uvedena ve všech grafech, avšak v některých měřeních byla hodnota směrodatné odchylky příliš malá na to, aby byla v grafu nejistota patrná. V kolekčním režimu byla vyhodnocována plocha a výška píku.

3.5.1 On-line měření

Vyhodnocování výšky ustáleného stavu bylo použito při optimalizaci podmínek generování a atomizace. Získána a vyhodnocována byla průměrná výška 30 sekundového záznamu signálu. Aparatura byla použita v zapojení uvedeném na obrázku 3.1 s využitím QTA nebo MMQTA.

Při dalších měřeních byla vyhodnocována plocha signálu získaného při čerpání vzorku po dobu 30 sekund, poté byl čerpán roztok $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ HCl, který sloužil pro měření slepého pokusu. Doba integrace byla volena tak, aby byla integrována plocha celého píku. Není-li uvedeno jinak, činila doba integrace 90 sekund.

Pro zjištění prekoncentrační účinnosti byl měřen signál v on-line režimu za experimentálních podmínek stejných jako při volatilizačním kroku prekoncentračního měření. Zapojení je uvedeno na obrázku 3.2, do plynné fáze bylo

přiváděno 50 ml min^{-1} vodíku a do multiatomizátoru 85 ml min^{-1} vzduchu, přívodní rameno nebylo vyhříváno. Prekoncentrační účinnost pak byla vypočítána jako poměr plochy signálu získaného při volatilizaci a plochy referentního on-line signálu.

3.5.2 Prekoncentrační měření se záchytem v přívodním rameni MMQTA

Schéma aparatury v zapojení, ve kterém sloužila pro prekoncentrační měření je uvedeno na obrázku 3.3. K záchytu bylo použito prekoncentrační zařízení (tzv. *trap and atomizer device*) na bázi křemenného multiatomizátoru. Jedná se o modifikaci, kdy je přívodní rameno kryto odporově vyhřívanou spirálkou a dovnitř je vložena kapilára umožňující přívod kyslíku do místa záchyty. Teplota v přívodním rameni byla řízena hodnotou elektrického proudu procházejícího spirálkou. Velikost proudu byla řízena pomocí laboratorního zdroje v rozsahu 0 – 6 A (rozsah teplot 125 – 900 °C).

Kolekční režim se skládal ze dvou kroků: z kroku záchyty a kroku uvolnění (volatilizace).

Krok záchyty

Přívodní rameno multiatomizátoru bylo pomocí odporově vyhřívané spirálky zahřáto na požadovanou teplotu záchyty. Není-li uvedeno jinak, optimální nalezená hodnota pro záchyt činila 520 °C. Doba potřebná k dosažení ustálené hodnoty teploty záchyty činila 60 sekund. Poté byl zapnut přívod 25 ml min^{-1} kyslíku, který byl přiváděn pomocí kapiláry do místa záchyty. Kapilára ústila ve vzdálenosti 5,5 cm od spojení optického a přívodního ramene. Následně byla zapnuta peristaltická pumpa. Přítomnost stechiometrického nadbytku kyslíku (25 ml min^{-1}) oproti vodíku, kterého vznikalo rozkladem NaBH_4 39 ml min^{-1} , vyvolala vznik plamínku hořícího na konci kapiláry přivádějící kyslík. Vzorek byl čerpán po dobu 30 sekund a poté byl 30 sekund čerpán roztok $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ HCl. Vnější plynem byl vzduch o průtoku 85 ml min^{-1} . Peristaltická pumpa byla na konci kroku záchyty vypnuta.

Volatilizační krok

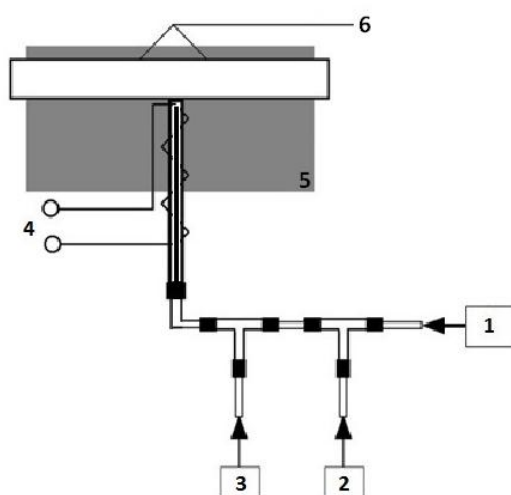
V kroku uvolnění byly změněny podmínky tak, aby došlo k uvolnění zachyceného analytu. Bylo zapnuto vyhřívání přívodního ramene na teplotu uvolnění. Není-li uvedeno jinak, optimální nalezená hodnota pro uvolnění činila 790 °C. Po jejím

dosažení, tj. po 60 sekundách vyhřívání, byl vypnut přívod kyslíku a zapnut přívod 50 ml min^{-1} vodíku. Zároveň bylo spuštěno čtení signálu programem spektrometru a signál analytu byl integrován po dobu 30 sekund. Stejně jako v kroku záchytu byl vnějším plynem vzduch o průtoku 85 ml min^{-1} . Po ochlazení na teplotu záchytu, které trvalo 60 sekund, mohl být celý prekoncentrační proces opakován.

U některých měření (kapitola 4.4.4) byl prováděn dodatečný volatilizační (čistící) krok při 790°C , pro zjištění zda se zachycený analyt kompletně uvolnil v předchozím kroku. Při tomto měření byl po volatilizaci vypnut přívod vodíku a znovu zapnut přívod kyslíku a přívodní rameno bylo vyhřáto na teplotu 790°C . Po 60 sekundách byl přívod kyslíku vypnut, následně byl zapnut přívod vodíku a zaznamenán signál.

3.5.3 Měření účinnosti *in situ* záchytu analytu

Pro zjištění účinnosti *in situ* záchytu bylo provedeno více sérií měření v různé dny. Výsledky jsou diskutovány v kapitole 4.5.1. Měření byla provedena v zapojení uvedeném na obrázku 3.4. Do místa spojení přívodního a optického ramene atomizátoru byla kapilárou vedena plynná fáze ze separátoru fází společně s kyslíkem, přičemž přívod vodíku byl vypnut. Důvodem pro vedení veškeré plynné fáze skrz tuto kapiláru bylo zamezení transportním ztrátám analytu v přívodním rameni (viz kapitola 3.3). Po ukončení generování byla provedena volatilizace vypnutím přívodu kyslíku a následným otevřením přívodu vodíku.



Obrázek 3.4 : *In situ* záchyt zapojení

1 – přívod plynné fáze ze separátoru, 2 – přívod kyslíku, 3 – přívod vodíku

4 – spirálka, 5 – píčka atomizátoru, 6- přívod vzduchu do MMQTA

Referentní signál byl on-line signál získaný při přívodu 110 ml min⁻¹ argonu a 50 ml min⁻¹ vodíku do reakční směsi. Atomizační teplota byla 950 °C. Přívod vzduchu do MMQTA byl 85 ml min⁻¹. Pro měření byl v obou případech použit roztok cínu o koncentraci 3,0 ng ml⁻¹. Při prekoncentraci bylo do plynné fáze přiváděno 25 ml min⁻¹ kyslíku, pro uvolnění 50 ml min⁻¹ vodíku.

Při vlastním měření byl při zapnutém přívodu kyslíku 30 sekund čerpán roztok vzorku, poté 30 sekund roztok 0,1 mol l⁻¹ HCl. Následně byla vypnuta pumpa a přívod kyslíku a po pětivteřinové prodlevě zapnut přívod vodíku.

3.6 Statistické vyhodnocení

Střední hodnota z výsledků opakovaného měření za stejných podmínek byla odhadnuta pomocí aritmetického průměru, vypočteného dle vztahu:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.1)$$

kde n je počet provedených měření dané veličiny a x_i je naměřená hodnota sledované veličiny pro i -té měření.

Přesnost měření byla charakterizována pomocí směrodatné odchylky vypočtené dle vztahu:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.2)$$

kde n představuje počet provedených měření, x_i je i -tá hodnota a \bar{x} je aritmetický průměr naměřených hodnot.

Limity detekce a limity stanovitelnosti byly vypočteny s využitím následujících vztahů:

$$LOD = \frac{3 \cdot s_{s.p.}}{k} \quad (3.3)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_{s.p.}}{k} \quad (3.4)$$

kde $s_{s.p.}$ je směrodatná odchylka z deseti měření hodnot slepého vzorku a k je směrnice kalibrační přímky.

Pro výpočet charakteristické hmotnosti m_0 bylo nutné nejprve vypočítat charakteristickou koncentraci, pomocí rovnice kalibrační přímky:

$$A = kc + q \quad (3.5)$$

kde A je absorbance, k směrnice kalibrační přímky, c koncentrace cínu a q je úsek. Koncentrace c_0 (ng ml^{-1}), byla vypočtena jako koncentrace, které přísluší 1% absorpce záření ze zdroje (tj. pro hodnotu $A = 0,0044$). Získaná hodnota byla přepočtena na průtok vzorku $3,6 \text{ ml min}^{-1}$ a příslušnou dobu čerpání. Pokud byla vyhodnocována plocha píku, bylo při výpočtu m_0 postupováno stejným způsobem, jediný rozdíl spočíval v rovnici kalibrační přímky, kde byla na místo absorbance plocha píku.

Rozdíl mezi stanovením koncentrace cínu pomocí metody standardního přídavku a pomocí kalibrační přímky byl otestován pomocí t testu na statisticky významnou rozdílnost pomocí vztahu:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (3.6.)$$

kde n_1 a n_2 jsou počty měření pro příslušné stanovení, \bar{x}_1 a \bar{x}_2 jsou průměrné hodnoty pro dané stanovení a s je společný rozptyl měření, který byl vypočítán dle vztahu:

$$s^2 = \frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{(n_1+n_2-2)} \quad (3.7.)$$

Pološířka píku tj. šířka píku v polovině výšky (FWHM) byla odhadnuta jako podíl plochy píku a jeho výšky. Tento odhad je poměrně přesný pro píky symetrického tvaru.

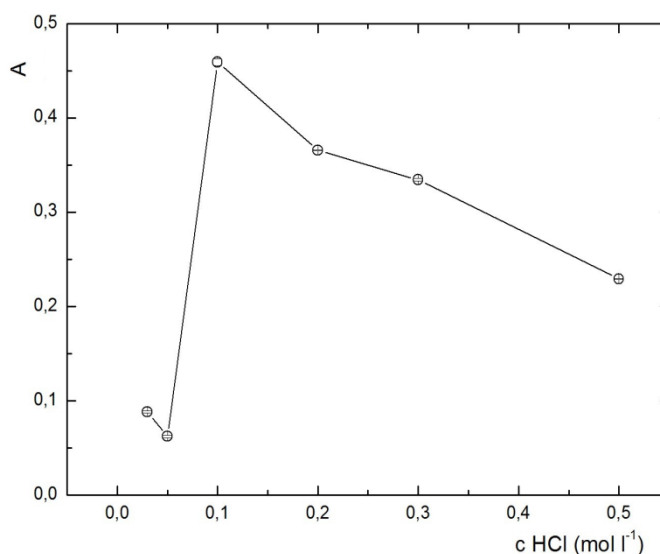
4 Výsledková část

4.1 Optimalizace podmínek generování

Následující měření byla prováděna v režimu přímého přenosu (on-line) bez využití kapiláry pro zavádění plynné fáze do atomizátoru, v uspořádání jak je uvedeno na obrázku 3.1. Pro atomizaci byl použit multiatomizátor nebo QTA a vyhodnocována byla výška signálu ustáleného stavu, která je pro přehlednost v grafech označována jako A (jedná se o bezrozměrnou veličinu).

4.1.1 Optimalizace koncentrace kyseliny chlorovodíkové

V grafu 4.1 jsou uvedeny průměrné výšky signálu ustáleného stavu pro jednotlivé koncentrace HCl.

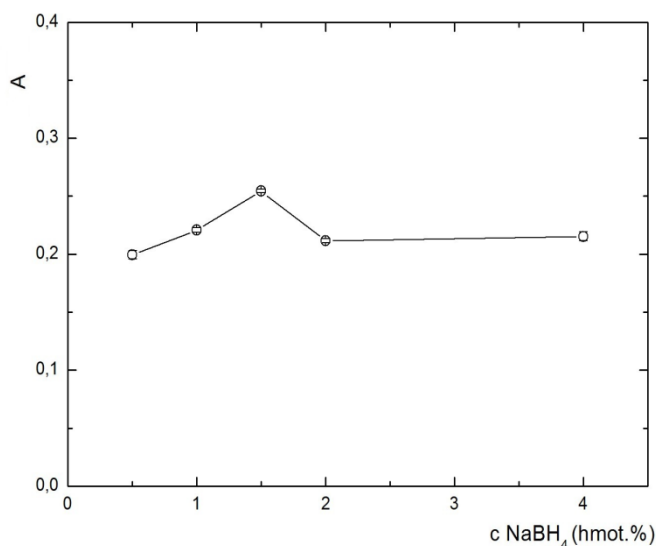


Graf 4.1: Závislost výšky signálu na koncentraci kyseliny chlorovodíkové
 40 ng ml⁻¹ Sn, 75 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 900 °C, MMQTA s přívodem 25 ml min⁻¹ vzduchu

Z grafu 4.1 je zřejmé, že účinnost generování stannanu je silně závislá na koncentraci použité kyseliny. Na křivce je ostré maximum v bodě odpovídajícímu koncentraci kyseliny chlorovodíkové 0,1 mol l⁻¹, při posunu k větším nebo nižším koncentracím dochází k výraznému poklesu signálu.

4.1.2 Optimalizace koncentrace NaBH_4

Naměřená závislost výšky ustáleného stavu na koncentraci použitého roztoku tetrahydridoboritanu sodného je uvedena v grafu 4.2.



Graf 4.2: Závislost výšky ustáleného stavu na koncentraci použitého NaBH_4
 40 ng ml⁻¹ Sn, 75 ml min⁻¹ Ar, $T_{\text{at}} = 900^\circ\text{C}$, MMQTA s přívodem 25 ml min⁻¹ vzduchu

Signál s růstem koncentrace tetrahydridoboritanu mírně roste až do dosažení maxima v bodě odpovídajícímu koncentraci 1,5 % NaBH_4 , která byla zvolena jako optimální. Při dalším zvyšování koncentrace tetrahydridoboritanu docházelo k poklesu výšky signálu a k nárůstu jeho šumu.

4.1.3 Vliv reakční cívky

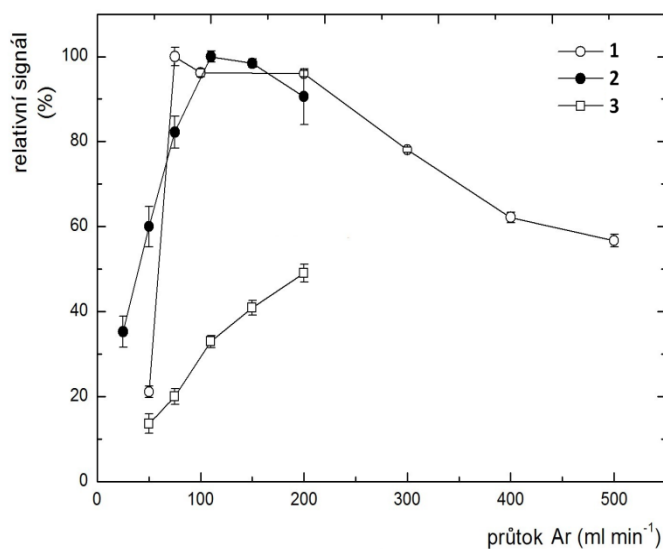
Byl zkoumán i vliv přítomnosti reakční cívky na signál analytu. Tento vliv byl však zanedbatelný, a proto nebyla reakční cívka dále využívána. Tento fakt nasvědčuje tomu, že reakce mezi okyseleným standardem cínu a roztokem NaBH_4 jako redukčního činidla je dostatečně rychlá a dochází ke vzniku stannanu a k jeho uvolnění z kapalně fáze s vysokou účinností v krátkém čase.

4.1.4 Optimalizace průtoku argonu

Závislost výšky na průtoku argonu jako nosného plynu byla proměřena ve více

uspořádáních.

Nejprve bylo toto měření provedeno v konvenčním křemenném atomizátoru modifikovaném kapilárou přivádějící do optické osy atomizátoru 2 ml min^{-1} kyslíku, poté v multiatomizátoru, do kterého byla plynná fáze zaváděna přímo a nakonec v multiatomizátoru, do něhož byla plynná fáze zaváděna pomocí kapiláry ústící ve spoji přívodního a optického ramene (obrázek 3.2). V obou případech bylo do multiatomizátoru vedeno 25 ml min^{-1} vzduchu jako vnějšího plynu. Při měření s QTA byla vyhodnocována výška ustáleného stavu, v ostatních případech byla vyhodnocována plocha signálu. Pro možnost vzájemného porovnání byly signály přepočteny na relativní signály oproti největšímu signálu v dané sérii měření. Získané závislosti jsou uvedeny v grafu 4.3.



Graf 4.3: Závislost relativního signálu na průtokové rychlosti argonu

- 1 – QTA – 40 ng ml^{-1} Sn, $T_{\text{at}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ml min^{-1} kyslíku do optického ramene
- 2 – MMQTA s kapilárou – $3,0 \text{ ng ml}^{-1}$ Sn, $T_{\text{at}} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 25 ml min^{-1} vzduchu do vnějšího ramene MMQTA
- 3 – MMQTA s přímým zaváděním plynné fáze do přívodního ramene – experimentální podmínky stejné jako v bodě 2

Přívod kyslíku do QTA byl použit s cílem simulovat děje probíhající v multiatomizátoru, aby bylo možné porovnat QTA a MMQTA a studovat vliv vnitřního průměru přívodního ramene na transport stannanu. Transportní ztráty analytu v přívodním rameni lze dokumentovat odlišným tvarem křivky při využití MMQTA

s přímým zaváděním plynné fáze do přívodního ramene, kdy při průtoku argonu 200 ml min^{-1} signál dosahoval pouze poloviční hodnoty v porovnání s použitím QTA nebo MMQTA. Tento rozdíl byl dán větším průměrem přívodního ramene multiatomizátoru oproti QTA (viz. tabulka 3.1), plynná fáze tak přívodním ramenem proudila pomaleji a docházelo zde k zachytu části analytu.

Tento problém byl eliminován přidáním kapiláry pro vedení plynné fáze do T spoje přívodního a optického ramene. V uspořádání s kapilárou pro vedení plynné fáze byl optimální průtok argonu 110 ml min^{-1} , při větších průtocích již docházelo k poklesu signálu, patrně vlivem kratší doby setrvání analytu v optické ose atomizátoru, způsobeného větším průtokem plynů atomizátorem.

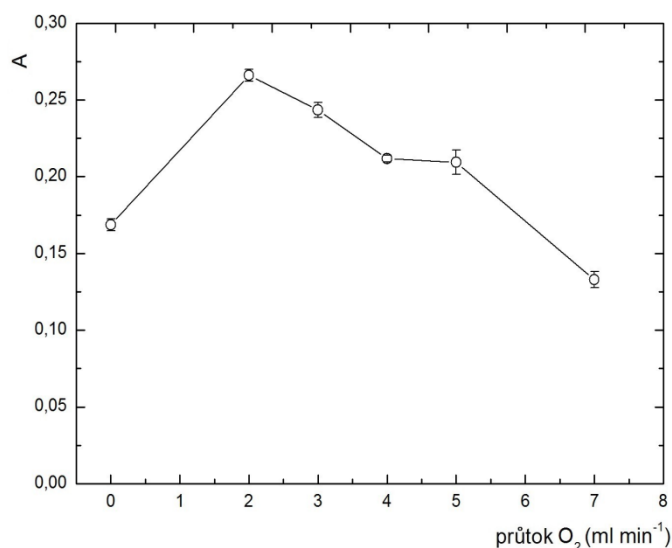
Křivka naměřená s využitím QTA má obdobný průběh jako křivka získaná s využitím kapiláry pro vedení plynné fáze do optického ramene multiatomizátoru. Po počátečním nárůstu signálu je dosaženo optimální hodnoty, přičemž signál se téměř nemění v rozmezí průtoků 75 až 200 ml min^{-1} , poté dochází k poklesu signálu z obdobných důvodů jako při použití kapiláry pro vedení plynné fáze do MMQTA.

4.2 Optimalizace podmínek atomizace

4.2.1 Vliv teploty a průtoku kyslíku na atomizaci v QTA

Optimalizace atomizačních podmínek byla provedena v konvenčním křemenném atomizátoru, který byl modifikován kapilárou přivádějící do optické osy kyslík, čímž měly být simulovány podmínky v multiatomizátoru. Zároveň jsou v použitém QTA eliminovány transportní ztráty stannanu v přívodním rameni, jak bylo diskutováno v kapitole 4.1.4.

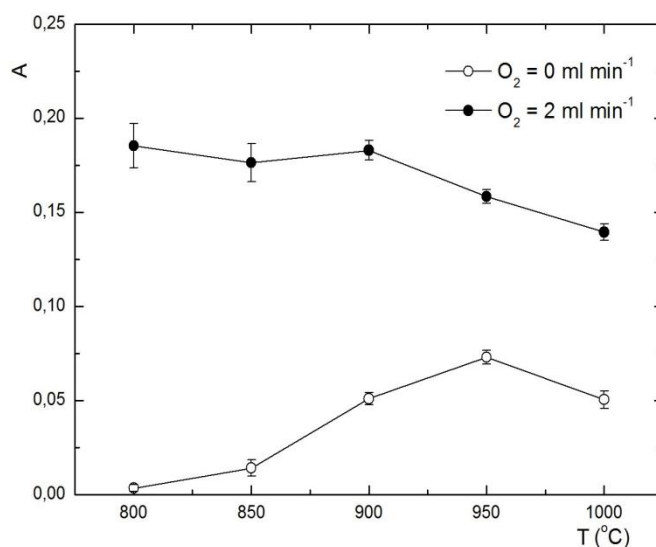
Nejprve byla proměřena závislost výšky signálu ustáleného stavu na průtoku kyslíku kapilárou ústící do optické osy atomizátoru, tato závislost je uvedena v grafu 4.4.



Graf 4.4: Závislost výšky signálu ustáleného stavu na velikosti přívodu O_2 do opt. osy
 40 ng ml^{-1} Sn, 200 $ml\ min^{-1}$ Ar, $T_{at} = 1000\ ^\circ C$, QTA s kapilárou přivádějící kyslík do optického ramene

Optimální průtok kyslíku byl 2 $ml\ min^{-1}$, při tomto průtoku kyslíku je signál výrazně vyšší v porovnání se signálem, kdy není kyslík do QTA přiváděn. Při průtocích kyslíku vyšších než 2 $ml\ min^{-1}$ dochází k poklesu signálu. Z části se patrně jedná o ztráty způsobené převedením části analytu na oxid, který nemůže být atomizován a odchází z optické osy nedetekován. Především při průtocích kyslíku 6 – 7 $ml\ min^{-1}$ byly v signálu patrné náhodně se objevující vysoké a ostré píky související se záchytem a následným uvolněním analytu. Při průtoku 7 $ml\ min^{-1}$ kyslíku je výška signálu nižší než bez přívodu kyslíku, což potvrzuje přítomnost jevů záchytu při měření.

Závislost výšky signálu na atomizační teplotě byla naměřena v konvenčním křemenném atomizátoru a v QTA modifikovaném kapilárou přivádějící do optické osy 2 $ml\ min^{-1}$ kyslíku. Takto modifikovaný QTA byl použit pro simulování dějů probíhajících v multiatomizátoru. Naměřené závislosti výšky ustáleného stavu na atomizační teplotě jsou uvedeny v grafu 4.5



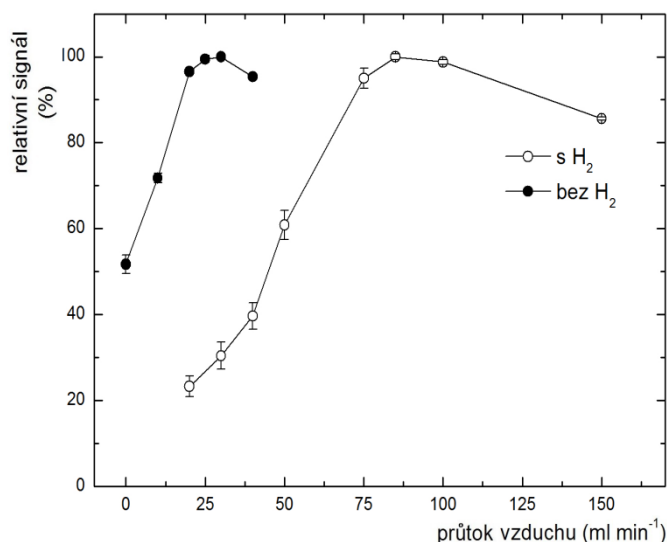
Graf 4.5: Závislost výšky signálu ustáleného stavu na atomizační teplotě

40 ng ml⁻¹ Sn, 200 ml min⁻¹ Ar, QTA

I z tohoto grafu je zřejmý výrazně pozitivní vliv přívodu kyslíku na signál, kdy křivce bez přívodu kyslíku do QTA přísluší výrazně nižší signál než křivce s přívodem 2 ml min⁻¹ kyslíku. Optimální atomizační teplota s přívodem kyslíku do atomizátoru 900 °C je nižší než optimální atomizační teplota bez přívodu kyslíku, která byla 950 °C, což je v souladu s obecným poznatkem, že čím větší je dostupnost kyslíku v atomizátoru, tím je pro atomizaci dostatečná nižší teplota [33]. Při růstu teploty nad optimální hodnotu dochází k poklesu citlivosti v důsledku teplotní expanze.

4.2.2 Optimalizace průtoku vzduchu do multiatomizátoru

Tato závislost byla naměřena s využitím MMQTA bez přívodu vodíku do reakční směsi a poté při přivádění 50 ml min⁻¹ do plynné fáze, pro simulaci podmínek volatilizačního kroku prekoncentrační procedury. Vodík byl do plynné fáze přidáván, aby bylo zajištěno stejné složení plynné fáze při měření referentního on-line signálu jako ve volatilizačním kroku.



Graf 4.6: Závislost signálu na velikosti přívodu vzduchu do MMQTA

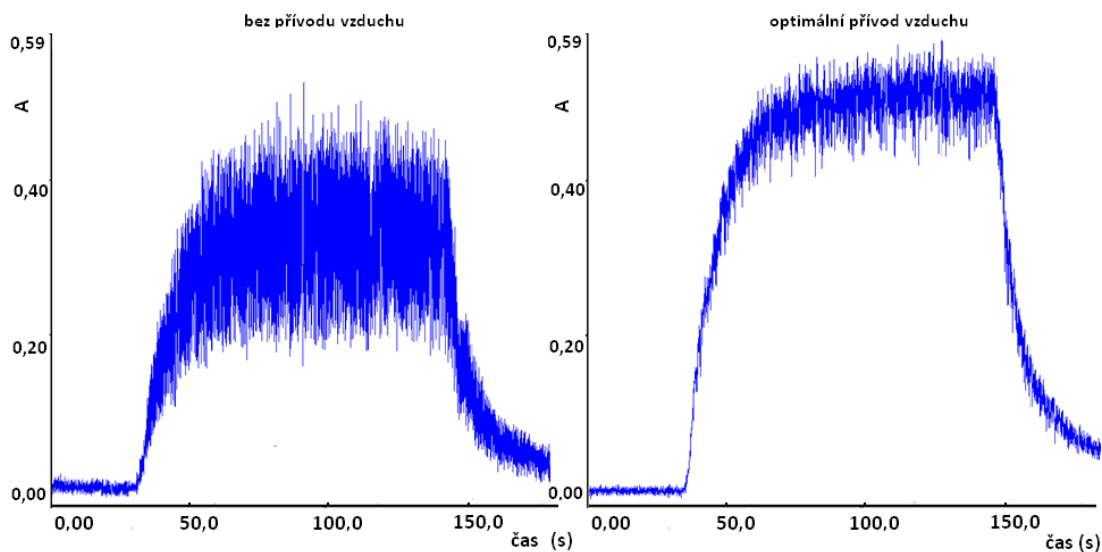
1 – 40 ng ml⁻¹ Sn, 75 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 900 °C, MMQTA

2 – 40 ng ml⁻¹ Sn, 110 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 950 °C, MMQTA s kapilárou pro vedení plynné fáze, 50 ml min⁻¹ H₂

Obě křivky mají obdobný průběh, kdy nejprve dochází k výraznému nárůstu signálu, poté dosáhne signál stabilní hodnoty s následným poklesem. Bez přívodu vodíku se optimum pohybuje v rozsahu průtoků 20 – 30 ml min⁻¹ vzduchu, jako optimální byla zvolena hodnota 25 ml min⁻¹ vzduchu. Pokud je do plynné fáze přidáváno 50 ml min⁻¹ vodíku, je tato hodnota posunuta na 85 ml min⁻¹. Vzhledem k průtokům vodíku byl tedy 2,3násobný, průtok kyslíku však stoupl 3,4násobně. Tento rozdíl mohl být způsoben tím, že část vzduchu prochází do optické osy na koncích optického ramene, kde není dostatečná teplota pro vznik vodíkových radikálů a část takto přiváděného vzduchu je tedy pro vykompenzování vzrůstu průtoků vodíku nevyužitá, proto je nutné přivádět větší množství vzduchu.

V dřívějším měření v QTA byla nalezena optimální hodnota 2 ml min⁻¹, v multiatomizátoru je optimální průtok vzduchu 25 ml min⁻¹, což odpovídá 5 ml min⁻¹ kyslíku. Tento rozdíl je způsoben tím, že v QTA byl kyslík přiváděn přímo do centrální části optického ramene, kde je kompletně spotřebován při reakcích s vodíkem. V multiatomizátoru vzduch prochází do optického ramene po celé jeho délce, včetně zón ve kterých není dostatečná teplota, aby v nich mohly reakce mezi kyslíkem a vodíkem vzniknout vodíkové radikály, s tím souvisí i vyšší požadavek na kyslík v multiatomizátoru oproti konvenčnímu křemennému atomizátoru.

Pozitivní vliv přídavku kyslíku na signál lze dokumentovat porovnáním dvou signálů, které byly získány při měření za stejných experimentálních podmínek, jediný rozdíl byl v přívodu vzduchu do multiatomizátoru.



Obrázek 4.1: Porovnání signálů získaných bez přívodu vzduchu a s přívodem optimálního množství vzduchu

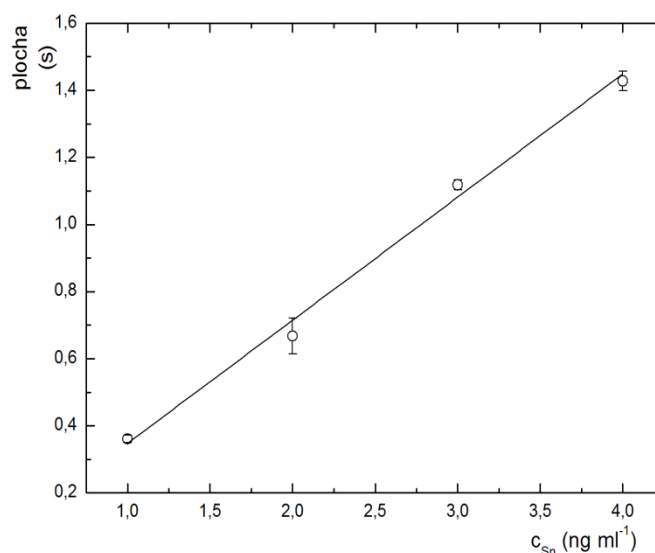
40 ng ml⁻¹ Sn, 200 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 950 °C, MMQTA – 0 / 25 ml min⁻¹ vzduchu,
doba integrace byla 210 sekund

Z obrázku je zřejmé, že při využití multiatomizátoru s optimálním přívodem vzduchu dochází k výraznému růstu hodnoty signálu a omezení jeho šumu. Tento pozitivní vliv je patrně způsoben vyplněním větší části přívodního ramene vodíkovými radikály, jež jsou tvořeny právě při reakcích s kyslíkem, který je do atomizátoru přiváděn.

4.3 Analytické charakteristiky metody v on-line režimu

4.3.1 Kalibrační křivka

Kalibrační křivka pro režim přímého přenosu byla naměřena za optimálních podmínek s využitím kapiláry pro vedení plynné fáze do T spojení přívodního a optického ramene MMQTA, naměřená závislost je uvedena v grafu 4.7.



Graf 4.7: Kalibrační přímka v on-line režimu

110 ml min⁻¹ argonu, $T_{at} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, MMQTA s kapilárou pro vedení plynné fáze a přívodem 25 ml min⁻¹ vzduchu

Meze detekce a stanovitelnosti, které byly vypočteny s využitím vztahů 3.3 a 3.4 jsou shrnuty v tabulce 4.1. Charakteristická hmotnost m_o byla vypočtena dle postupu uvedeného v kapitole 3.6.

Tabulka 4.1: Analytické charakteristiky pro stanovení Sn metodou bez prekoncentrace

Parametr	citlivost (s ml ng ⁻¹)	R ²	LOD (pg ml ⁻¹)	LOQ (pg ml ⁻¹)	m _o (pg)
Hodnota	0,365	0,9940	143	478	21,7

V tabulce 4.2 jsou shrnuty nalezené optimální podmínky pro generování a atomizaci stannanu.

Tabulka 4.2: Nalezené optimální podmínky pro generování a atomizaci stannanu

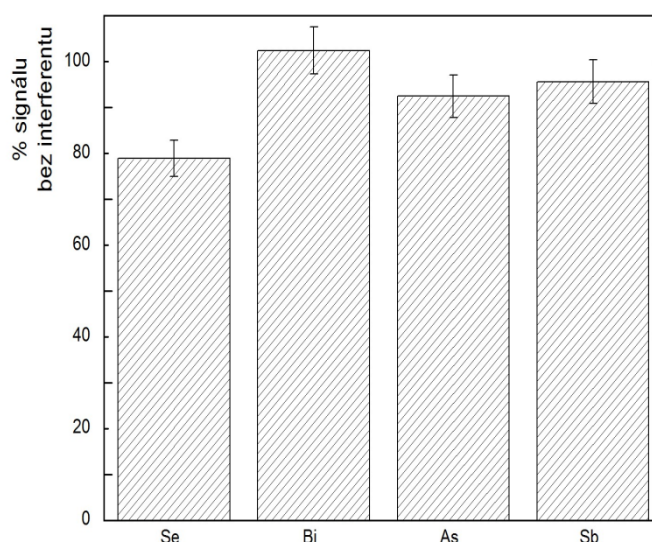
Parametr	c NaBH ₄ (hmot.%)	c HCl (mol l ⁻¹)	T _{at} (°C)	O ₂ do QTA (ml min ⁻¹)	Vzduch do MMQTA (ml min ⁻¹)	Ar (ml min ⁻¹)
Hodnota	1,5	0,1	900 (s O ₂) 950 (bez O ₂)	2,0	25,0	75 – 200* 110**

* pro měření v QTA

** pro měření v MMQTA při využití kapiláry pro vedení plynné fáze

4.3.2 Interference

Interference ostatních hydridotvorných prvků při stanovení cínu v on-line režimu byly zkoumány současně s interferencemi při prekoncentračním měření a pro měření byly tedy vybrány prvky, které tvoří hydridy a mohou tudíž interferovat v prekoncentračním kroku. Interference v on-line režimu byly zkoumány v roztocích obsahujících cín vždy o koncentraci 1 ng ml^{-1} a maximální použitou koncentraci interferentu 1000 ng ml^{-1} , protože při prekoncentračním měření nižších koncentrací nebyl pozorován pokles signálu. Signál naměřený v tomto roztoku byl porovnáván se signálem roztoku, který obsahoval pouze 1 ng ml^{-1} Sn bez přídavku interferentu. Vyhodnocována byla plocha píku, získané hodnoty jsou uvedeny v grafu 4.8.



Graf 4.8: Vliv interferentu o koncentraci 1000 ng ml^{-1} na signál 1 ng ml^{-1} Sn

1 ng ml^{-1} Sn, 110 ml min^{-1} Ar, $T_{\text{at}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, MMQTA s kapilárou pro vedení plynné fáze, 25 ml min^{-1} vzduchu

Výraznější vliv interferujícího prvku na signál cínu je patrný pouze u selenu, kdy získaný signál odpovídá 80% signálu stejné koncentrace cínu bez přítomnosti interferentu.

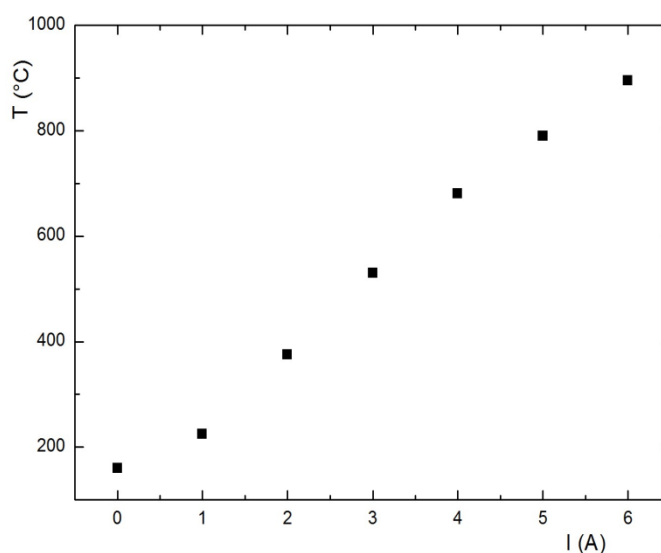
Jak je diskutováno dále v kapitole 4.5.5, při prekoncentračním měření vliv Se na signál cínu patrný není (graf 4.22 v kapitole 4.5.5), což nasvědčuje tomu, že se v on-line režimu jedná o interferenci při atomizaci. Nepřítomnost poklesu signálu v prekoncentračním režimu tak může být způsobena tím, že se selan při použité teplotě

záchytu nezachytává nebo se uvolňuje už při nižší volatilizační teplotě, a tak v obou případech není přítomen v optickém rameni během vlastní detekce cínu.

4.4 Optimalizace prekoncentračních podmínek

4.4.1 Teplotní kalibrace pasti

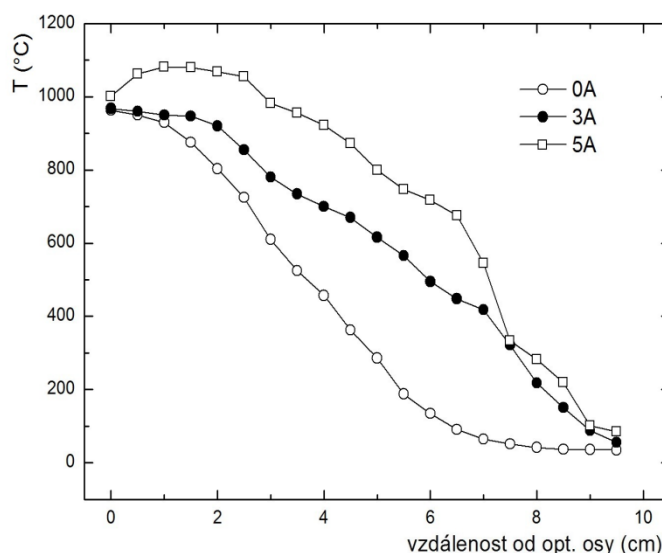
Nejprve byla proměřena závislost teploty uvnitř pasti na protékajícím proudu. Hodnota proudu byla nastavována laboratorním zdrojem a teplota v pasti byla měřena pomocí termočlánku. Průtoková rychlost plynné fáze ani její složení nemají v rozsahu použitým při měření vliv na tvar naměřené závislosti, která je uvedena v grafu 4.9.



Graf 4.9 : Závislost teploty v pasti na proudu protékajícím spirálkou
 $T_{at} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

Hodnota teploty v místě záchytu je tedy lineárně závislá na proudu procházejícím spirálkou.

Pro zjištění průběhu teplotního gradientu v přívodním rameni byla pomocí termočlánku proměřena teplota od optické osy po konec přívodního ramene s krokem 0,5 cm. Měření byla provedena pro 3 různé hodnoty proudu: v nevyhříváném přívodním rameni (0A), v přívodním rameni vyhříváném na teplotu záchytu (odpovídající proudu 3A) a v přívodním rameni vyhřátém na teplotu uvolnění (5A). Naměřené průběhy teplot jsou uvedeny v grafu 4.10.



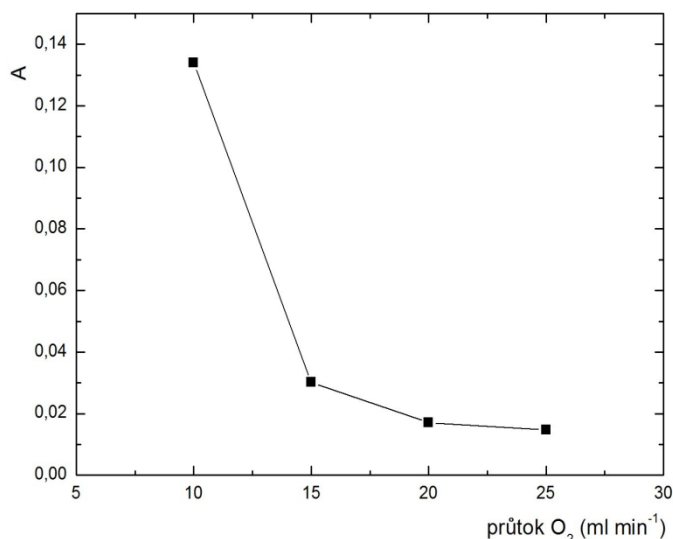
Graf 4.10 : Průběh teplotního gradientu v přívodním rameni
 $T_{at} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

Teplota v přívodním rameni se vzdáleností od optické osy klesá, i pokud je přívodní rameno vyhřáto na volatilizační teplotu, nicméně pokud je přívodní rameno vyhříváno, je pokles teploty pozvolnější. Píčka atomizátoru končila ve vzdálenosti 5,5 cm a přívodní rameno bylo vyhříváno spirálkou až do vzdálenosti 7,0 cm od optické osy. Kapilára přivádějící kyslík ústila ve vzdálenosti 6 cm od optické osy, v místě, kde byla teplota regulována pomocí spirálky a zároveň bylo možné pozorovat vznik plamínku během prekoncentračního kroku. Platnost průběhu gradientu i teplotní kalibrace byly pravidelně kontrolovány.

4.4.2 Optimalizace množství kyslíku v kroku záchytu

Průtok kyslíku v kroku záchytu byl optimalizován při teplotě přívodního ramene (pasti) $520\text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž byla sledována velikost plochy tzv. průnikového signálu, tj. signálu frakce analytu, která během záchytu není zachycena v přívodním rameni atomizátoru a je unášena nosným plynem do optické osy. Do vnějšího ramene multiatomizátoru byl jako vnější plyn přiváděn vodík (50 ml min^{-1}), aby v optickém rameni byl nadbytek vodíku. Takto mohl být detekován signál analytu, který by v případě nadbytku kyslíku nebyl naměřen, protože hydrid nemůže být atomizován při stechiometrickém nadbytku kyslíku oproti vodíku v optické ose. Naměřená závislost

průnikového signálu na průtoku kyslíku do přívodního ramene je uvedena v grafu 4.11, byla sledována výška signálu ustáleného stavu.



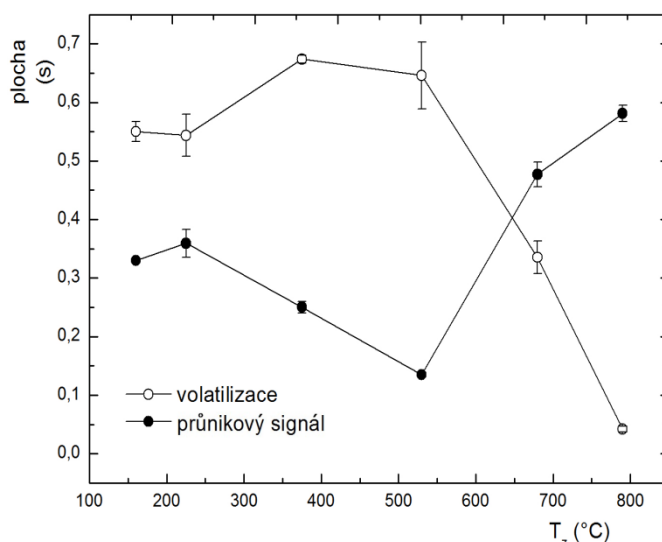
Graf 4.11 : Závislost průnikového signálu na průtoku O_2 přiváděného do místa zachytu 40 ng ml⁻¹ Sn, 75 ml min⁻¹ Ar, $T_{at} = 950\ ^\circ C$, teplota přívodního ramene 520 $^\circ C$, MMQTA s kapilárou pro vedení plynné fáze, 50 ml min⁻¹ vodíku jako vnější plyn

Pro přívod 20 ml min⁻¹ kyslíku a vyšší nebyl průnikový signál pozorován, což svědčí o účinném zachycení analytu v přívodním rameni při dané teplotě zachytu. Jako optimální byl zvolen průtok 25 ml min⁻¹ kyslíku.

4.4.3 Křivka zachytu

V rámci těchto měření byl zkoumán vliv teploty zachytu na signál analytu uvolněného v druhém kroku prekoncentrační procedury (volatilizační signál). Tento vliv byl studován jak za optimálního průtoku kyslíku 25 ml min⁻¹, tak i v případě, kdy nebyl do místa zachytu žádný kyslík přiváděn. Vyhodnocována byla plocha píku.

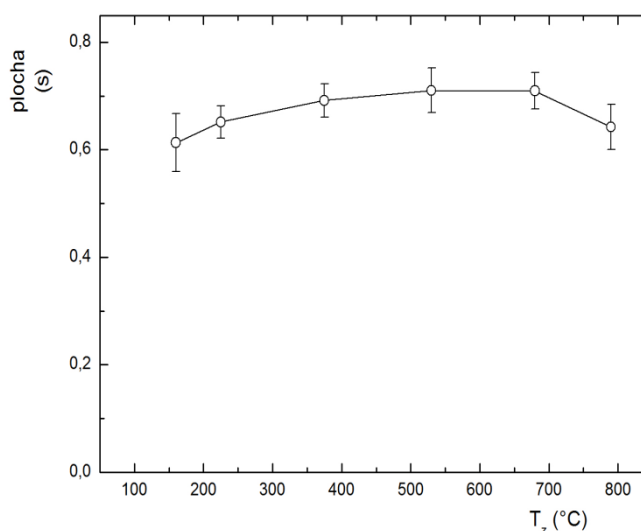
Závislost naměřená bez přívodu kyslíku do přívodního ramene je uvedena v grafu 4.12. Během prekoncentrace byl vždy zaznamenáván průnikový signál svědčící o ztrátách analytu, který byl patrný při všech teplotách, avšak minima dosáhl při teplotě 520 $^\circ C$. Při zvyšování teploty zachytu nad tuto hodnotu byl průnikový signál výraznější a účinnost prekoncentrace klesala. Z grafu je patrné, že v nepřítomnosti kyslíku v kroku zachytu nelze dosáhnout prekoncentrace beze ztrát.



Graf 4.12 : Křivka záchytu pro prekoncentraci bez přívodu O_2

3 ng ml⁻¹ Sn, 110 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 950 °C, MMQTA s kapilárou pro vedení plynné fáze a přívodem 25 ml min⁻¹ vzduchu, 50 ml min⁻¹ volatilizačního vodíku

Křivka záchytu byla opětovně proměřena s přívodem optimálního množství kyslíku pro záchyt (25 ml min⁻¹) do přívodního ramene. Při přívodu kyslíku do místa záchytu během prekoncentrace nebyl průnikový signál pozorován při žádné ze studovaných hodnot teploty záchytu. Naměřená závislost ploch prekoncentračních signálů na teplotě záchytu je uvedena v grafu 4.13.



Graf 4.13 : Křivka záchytu s přívodem 25 ml min⁻¹ O_2 do místa záchytu

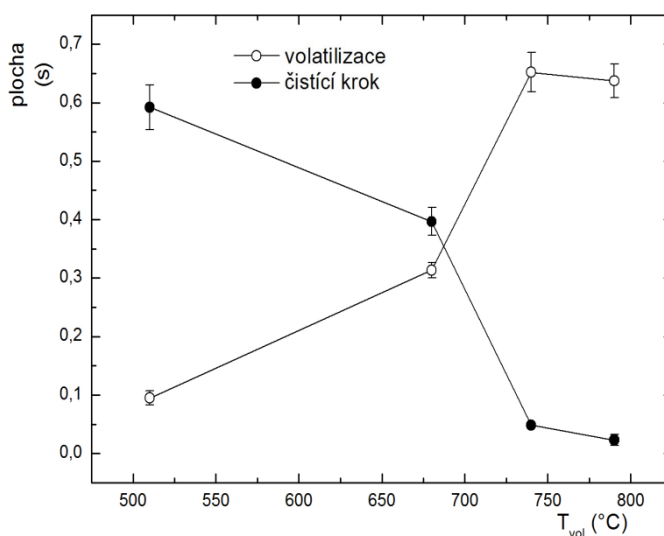
3 ng ml⁻¹ Sn, 110 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 950 °C, MMQTA s kapilárou a přívodem 25 ml min⁻¹ vzduchu, záchyt - 25 ml min⁻¹ O_2 / uvolnění - 50 ml min⁻¹ H_2 , T_{vol} = 790°C

Z grafu je zřejmé, že při přívodu 25 ml min^{-1} kyslíku do místa záchytu je rozmezí použitelných teplot záchytu výrazně širší než při záchytu bez přívodu kyslíku (graf 4.12). Navíc v nepřítomnosti kyslíku nebyl záchyt úplný, protože byl při prekoncentraci pozorován průnikový signál. Z těchto důvodů nebyl záchyt v nepřítomnosti kyslíku dále studován. Teplota záchytu $520 \text{ }^{\circ}\text{C}$ byla zvolena jako optimální.

4.4.4 Křivka uvolnění

Při tomto měření byl vždy záchyt analytu proveden za optimálních podmínek zjištěných v předchozích měřeních ($25 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$, $T_z = 520 \text{ }^{\circ}\text{C}$), poté byla provedena volatilizace pomocí $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ při zkoumané teplotě a následně byl proveden druhý volatilizační (čistící) krok při teplotě $790 \text{ }^{\circ}\text{C}$, pro zjištění, jak velká frakce analytu zůstala po volatilizačním kroku při dané teplotě v pasti zachycena. Provedení čistícího kroku bylo nutné, aby následné měření nebylo ovlivněno případnými paměťovými efekty z předchozích měření. Lze předpokládat, že při nízkých teplotách uvolnění nedochází k účinnému uvolnění zachyceného analytu, který lze uvolnit až při vyšších hodnotách teploty uvolnění. Vyhodnocovány byly plochy píků.

Naměřené hodnoty signálů ve volatilizačním a čistícím kroku v závislosti na teplotě volatilizace jsou uvedeny v grafu 4.14.



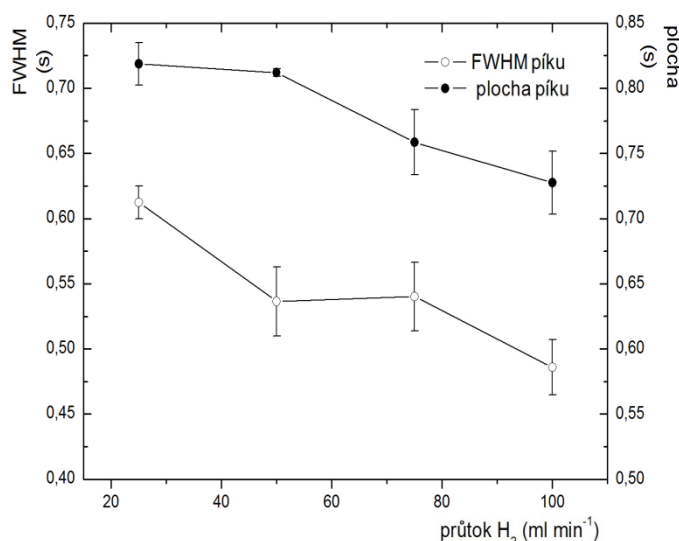
Graf 4.14 : Volatilizační křivka

$3 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sn}$, $110 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$, $T_{\text{at}} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}$, MMQTA s kapilárou a přívodem 25 ml min^{-1} vzduchu, záchyt - $25 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$, $T_z = 520 \text{ }^{\circ}\text{C}$ / uvolnění - $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$

Z uvedeného grafu je patrné, že výrazný nárůst účinnosti uvolnění nastává mezi teplotami 680 a 740 °C. Uvolnění bylo zkoumáno i při teplotě 890 °C, avšak při dlouhodobějším používání této teploty docházelo k výrazné korozi křemenného povrchu a deformaci přívodního ramene multiatomizátoru. Jako optimální volatilizační teplota byla tedy zvolena teplota 790 °C

4.4.5 Optimalizace průtoku vodíku

V tomto měření byl zkoumán vliv průtoku vodíku ve volatilizačním kroku na velikost signálu, na jeho tvar, profil a šířku v poloviční výšce (FWHM). Naměřené závislosti plochy signálu a jeho FWHM na velikosti průtoku volatilizačního vodíku jsou uvedeny v grafu 4.15.



Graf 4.15: Závislost FWHM a plochy signálu na průtoku volatilizačního H_2

3 $ng\ ml^{-1}$ Sn, 110 $ml\ min^{-1}$ Ar, $T_{at} = 950\ ^\circ C$, MMQTA s kapilárou a přívodem 25 $ml\ min^{-1}$ vzduchu, záchyt - 25 $ml\ min^{-1}$ O_2 , $T_z = 520\ ^\circ C$, uvolnění - $T_{vol} = 790\ ^\circ C$

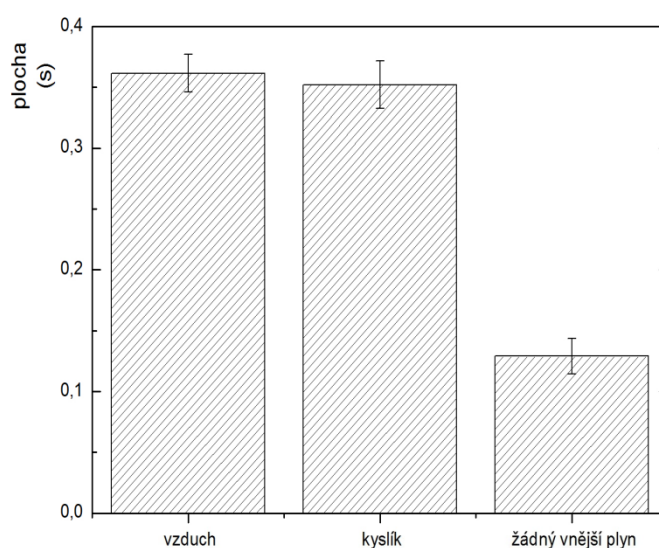
V daném rozmezí průtoku vodíku se plocha píku výrazně nemění, rozdíl mezi maximální a minimální hodnotou činí přibližně 13%. Od průtoku 50 $ml\ min^{-1}$ vodíku dochází s růstem průtoku vodíku k poklesu signálu. Tento pokles může být způsoben naředěním analytu v nadbytku plynů nebo změnou hodnoty atomového absorpčního koeficientu [5].

Při průtoku 25 $ml\ min^{-1}$ vodíku byly pozorovány chvostující píky, což poukazuje na pomalou kinetiku volatilizace analytu a jeho transportu do optické osy, při průtoku

vodíku 50 ml min^{-1} nebylo chvostování pozorováno. Při dalším zvětšování průtoku vodíku nebyly pozorovány významné rozdíly v profilu nebo FWHM píků, proto byla jako optimální zvolena hodnota 50 ml min^{-1} vodíku.

4.4.6 Vliv vnějšího plynu na prekoncentrační signál

Během těchto měření byl porovnán prekoncentrační signál získaný s optimálním přívodem vzduchu, signál získaný při přívodu ekvivalentního množství kyslíku obsaženém v přiváděném vzduchu a signál získaný bez přívodu vnějšího plynu. Porovnání takto obdržených signálů je uvedeno v grafu 4.16.



Graf 4.16 : Vliv vnějšího plynu na prekoncentrační měření

$1 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sn}$, $110 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$, $T_{\text{at}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, záchyt - $25 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$, $T_z = 520 \text{ }^{\circ}\text{C}$ / uvolnění - $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$, $T_{\text{vol}} = 790 \text{ }^{\circ}\text{C}$, MMQTA s kapilárou a přívodem 85 ml min^{-1} vzduchu/ $18 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ / bez přívodu vnějšího plynu

Obdobně jako v on-line měření (graf 4.6) je i z uvedeného grafu zřejmý výrazný pozitivní vliv přívodu kyslíku na signál, kdy je pozorován jeho nárůst přibližně o 65% oproti stavu, kdy není do multiatomizátoru přiváděn žádný vnější plyn. Obdobný nárůst signálu při přívodu optimálního množství kyslíku byl pozorován i při on-line měření, kdy byl zaznamenán nárůst signálu o 50%.

Rozdíl mezi přívodem 85 ml min^{-1} vzduchu a ekvivalentním množstvím kyslíku 18 ml min^{-1} , který by mohl být způsoben naředěním analytu v nadbytku plynů

v atomizátoru není pozorován, proto byl dále jako vnější plyn využíván vzduch o průtoku 85 ml min^{-1} . Provedená měření dokazují, že v optické ose je zapotřebí vodíkových radikálů pro atomizaci volatilizované formy cínu. To znamená, že analyt se volatilizuje buď v molekulární formě, a nikoliv jako volné atomy, nebo je sice volatilizován ve formě volných atomů, avšak jejich doba život je tak krátká, že po cestě mezi místem zachytu/uvolnění a optickým ramenem atomizátoru dochází k jejich zániku a vzniku molekulární formy analytu, k jejíž atomizaci v optickém rameni jsou vodíkové radikály zapotřebí. Vodíkové radikály vznikají reakcemi mezi kyslíkem a vodíkem, jak již bylo diskutováno v kapitole 2.7. Mimo oblak vodíkových radikálů dochází k odumírání volných atomů cínu a k poklesu citlivosti. Tento jev je patrný i v grafu 4.16, kdy je signál bez přívodu kyslíku do atomizátoru přibližně třetinový oproti případu, kdy je kyslík přiváděn.

4.5 Analytické charakteristiky metody v prekoncentračním režimu

V rámci těchto měření bylo provedeno stanovení prekoncentrační účinnosti. Byla zkoumána stabilita zachycené formy při teplotě zachytu a při volatilizační teplotě v přítomnosti stechiometrického nadbytku kyslíku. Rovněž byla provedena měření pro zjištění stability zachycené formy analytu v nepřítomnosti kyslíku. V dalších měřeních byly zkoumány interference vybraných hydridotvorných prvků (As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} a Se^{IV}) na stanovení cínu v režimu s prekoncentrací. Dále byla naměřena kalibrační závislost pro 30 a 120 sekundovou dobu prekoncentrace, správnost stanovení byla ověřena pomocí certifikovaného referenčního materiálu a rovněž bylo provedeno stanovení cínu v reálných vzorcích.

Měření byla prováděna za optimálních podmínek pro prekoncentrační měření, které jsou shrnuty v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3: Nalezené optimální podmínky pro prekoncentraci cínu v přívodním rameni křemenného multiatomizátoru

Parametr	Teplota záchytu (°C)	Teplota uvolnění (°C)	Přívod O ₂ při záchytu (ml min ⁻¹)	Volatilizační vodík (ml min ⁻¹)	Přívod vzduchu do MMQTA (ml min ⁻¹)
Hodnota	520	790	25	50	85

4.5.1 Prekoncentrační účinnost záchytu pro *in situ* a *in atomizer* prekoncentraci

Stanovení prekoncentrační účinnosti v přívodním rameni bylo provedeno několikrát i v rámci jiných prekoncentračních měření, kdy byl nejprve naměřen referentní signál v režimu přímého přenosu, přičemž bylo nutné dodržet shodné složení plynné fáze jako při volatilizačním kroku. Proto bylo do plynné fáze přiváděno 50 ml min⁻¹ vodíku, který ve volatilizačním kroku sloužil pro uvolnění zachycené formy analytu. Prekoncentrační účinnost pak byla určena jako poměr velikosti plochy prekoncentračního signálu a referentního signálu v on-line režimu násobený 100%.

Zkoumána byla i prekoncentrační účinnost pro *in situ* záchyt stannanu přímo v optickém rameni vyhřívaném na atomizační teplotu 950 °C. Kapilára pro vedení plynné fáze ústila v tomto uspořádání v T spojení přívodního a optického ramene. Experimentální schéma zapojení je uvedeno v kapitole 3.5.3 na obrázku 3.4. Při záchytu bylo použito 25 ml min⁻¹ kyslíku a pro volatilizaci 50 ml min⁻¹ vodíku. Prekoncentrační účinnost byla stanovena analogicky jako pro prekoncentraci v přívodním rameni, tj. porovnáním s plochou referentního signálu v on-line režimu měřeného za stejných experimentálních podmínek.

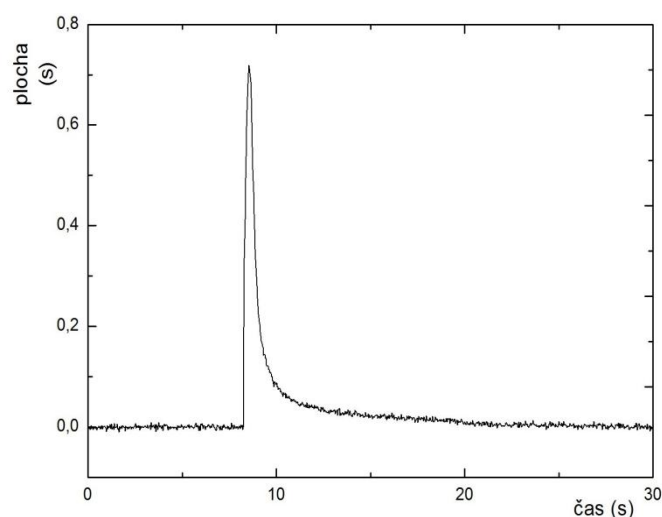
Prekoncentrační účinnosti pro jednotlivé prekoncentrační přístupy jsou uvedeny v tabulce 4.4.

Tabulka 4.4 : Prekoncentrační účinnosti cínu pro *in atomizer* a *in situ* záchyt

Typ prekoncentrace	T _z /T _{vol} /T _{at} (°C)	Účinnost prekoncentrace (%)	FWHM (s)
v přívodním rameni	520/790/950	95,0 ± 5,0	0,7 ± 0,1
<i>in situ</i>	950	68,3 ± 6,5	0,7 ± 0,2

Z tabulky 4.4 je patrné, že při prekoncentraci *in situ* při 950 °C je prekoncentrační účinnost výrazně nižší než při prekoncentraci v přívodním rameni za použití optimálních hodnot teploty záchytu a uvolnění. Uvedené pozorování je v souladu s optimalizacemi teploty záchytu a uvolnění provedenými v kapitolách 4.4.3 a 4.4.4. Lze předpokládat, že při *in situ* prekoncentraci při 950 °C je záchyt analytu méně účinný, neboť při takto vysoké teplotě dochází částečně ke ztrátám analytu. Možnost *in situ* prekoncentrace cínu byla testována z toho důvodu, že dané experimentální uspořádání by bylo jednodušší a časově méně náročné, neboť umožňuje pro danou dobu prekoncentrace provést více analýz za časovou jednotku, jelikož celá procedura se provádí při jedné hodnotě teploty – teplota záchytu, uvolnění i atomizace je tedy stejná. Podmínkou účinné *in situ* prekoncentrace je blízkost optimálních hodnot teplot záchytu, uvolnění i atomizace. Tyto podmínky jsou splněny a *in situ* prekoncentraci hydridotvorných prvků v křemenných atomizátorech tak lze provádět pro Sb a Bi [22]. Naopak v případě As a Se [23], Pb [24] a Sn tato podmínka splněna není a *in situ* prekoncentraci provádět nelze.

Na obrázku 4.2 je uveden příklad záznamu volatilizačního signálu pro roztok cínu o koncentraci 1 ng ml⁻¹ (prekoncentrace *in atomizer*). Oproti on-line měření, jehož záznam je uveden na obrázku 4.1 a při němž byl signál obvykle zaznamenáván po dobu 90 sekund, je při prekoncentračním měření celý signál zaznamenán během 30 sekund.



Obrázek 4.2: Prekoncentrační signál

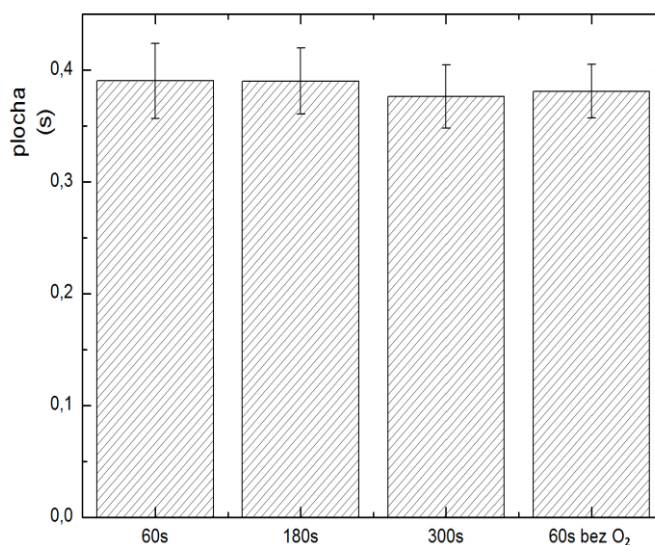
1 ng ml⁻¹ Sn, 110 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 900 °C, MMQTA s kapilárou a přívodem 85 ml min⁻¹ vzduchu, záchyt - 25 ml min⁻¹ O₂, T_z = 520 °C / uvolnění - 50 ml min⁻¹ H₂, T_{vol} = 790 °C

4.5.2 Studie stability zachycené formy

V těchto měřeních byla zkoumána stabilita zachycené formy analytu při volatilizační teplotě i při teplotě záchytu při různých dobách setrvání (prodlevy) při těchto teplotách.

Stabilita při volatilizační teplotě

Stabilita zachycené formy analytu při volatilizační teplotě 790 °C byla zkoumána pro doby prodlevy 60, 180 a 300 sekund. Při vlastním měření byl nejprve proveden standardní prekoncentrační krok se záchytem při 520 °C, kdy byl čerpán 30 sekund standard o koncentraci 1 ng ml⁻¹ Sn a poté 30 sekund slepý vzorek. Následně bylo zapnuto vyhřívání na volatilizační teplotu 790 °C, přičemž bylo do místa záchytu po celou dobu přiváděno 25 ml min⁻¹ kyslíku a po uplynutí stanovené doby byl proveden volatilizační krok pomocí 50 ml min⁻¹ H₂. Rovněž bylo provedeno měření zkoumající stabilitu zachycené formy při volatilizační teplotě, pokud do místa záchytu nebyl během prodlevy přiváděn kyslík. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v grafu 4.17.



Graf 4.17 : Závislost prekoncentračního signálu na době setrvání při T_{vol}

1 ng ml⁻¹ Sn, 110 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 900 °C, MMQTA s kapilárou a přívodem 85 ml min⁻¹ vzduchu, záchyt - 25 ml min⁻¹ O₂, T_z = 520 °C, uvolnění - 50 ml min⁻¹ H₂, T_{vol} = 790 °C,

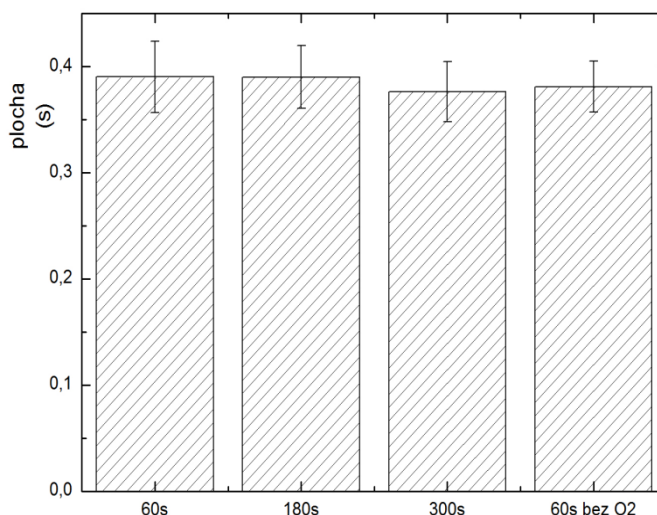
Z grafu je zřejmé, že zachycená forma analytu je teplotně velmi stabilní a ani při 300 sekundové době setrvání při volatilizační teplotě nedochází ke ztrátám analytu.

Zachycená forma analytu je rovněž stabilní, i pokud do místa záchytu během volatilizačního kroku není přiváděn kyslík, kdy není při 60 sekundách při volatilizační teplotě pozorován rozdíl mezi tímto signálem a standardním měřením, kdy je kyslík do místa záchytu přiváděn.

Stabilita při teplotě záchytu

Pro zjištění stability zachycené formy analytu při teplotě záchytu byla provedena měření při různých dobách prekoncentrace. Koncentrace roztoku cínu byla přizpůsobena době prekoncentrace tak, aby celková hmotnost analytu prošla aparaturou byla shodná při všech měřeních. Po dobu 30 sekund byl prekoncentrován roztok $1 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sn}$, 60 sekund roztok $0,5 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sn}$, 120 sekund $0,25 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sn}$ a 300 sekund roztok cínu o koncentraci $0,1 \text{ ng ml}^{-1}$.

Naměřené signály jsou uvedeny v grafu 4.18.

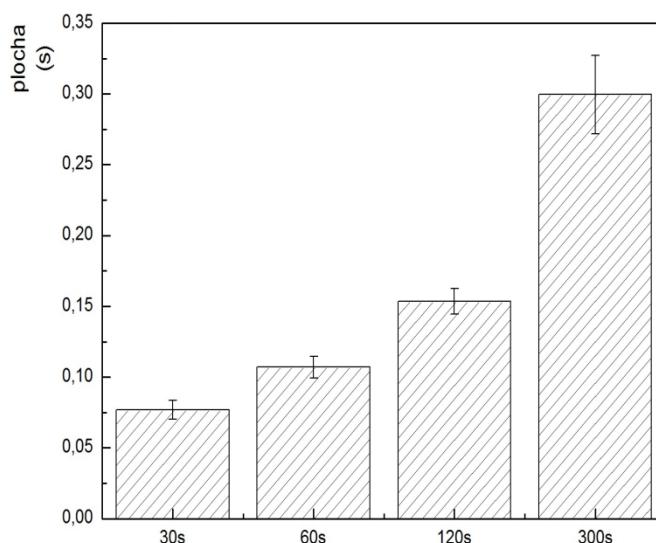


Graf 4.18 : Závislost plochy signálu na době prekoncentrace

$1 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sn}$, $110 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$, $T_{\text{at}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, MMQTA s kapilárou a 85 ml min^{-1} vzduchu, záchyt - $25 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$, $T_z = 520 \text{ }^{\circ}\text{C}$, uvolnění - $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$, $T_{\text{vol}} = 790 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Z uvedených hodnot je zřejmé, že při všech dobách prekoncentrace nedocházelo ke ztrátám analytu a zachycená forma analytu je stabilní i při 300 sekundové době prekoncentrace. Nedochází tedy k poklesu účinnosti záchytu, a tudíž je možné prodloužit dobu prekoncentrace pro dosažení nižších detekčních limitů. Doba prekoncentrace je tedy omezena pouze hodnotou slepého pokusu.

Hodnoty slepých pokusů při jednotlivých dobách prekoncentrace jsou uvedeny v grafu 4.19.



Graf 4.19 : Závislost plochy slepého pokusu na prekoncentrační době

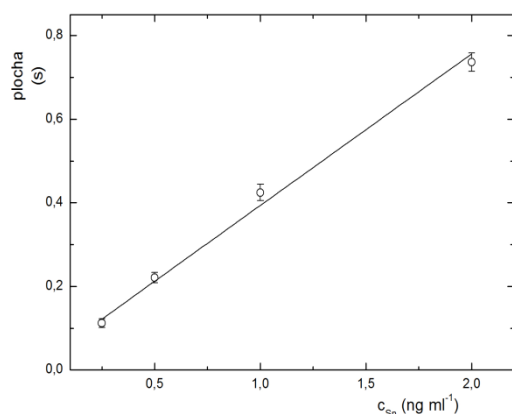
Naměřeno za stejných podmínek jaké jsou uvedeny u grafu 4.18

S ohledem na velikost plochy slepého pokusu byla jako optimální zvolena 120 sekundová prekoncentrace, jako kompromis mezi co nejdelší dobou prekoncentrace na jedné straně a hodnotou signálu slepého pokusu na druhé straně.

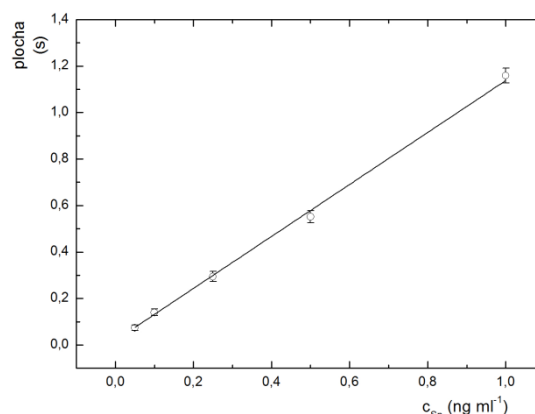
4.5.3 Kalibrační křivka a detekční limit

V rámci těchto měření byly proměřeny kalibrační závislosti pro 30 a 120 sekundové doby prekoncentrace, z nichž byly pomocí vztahů 3.3 a 3.4 vypočteny meze detekce a stanovitelnosti, charakteristická hmotnost byla vypočtena postupem uvedeným v kapitole 3.6.

Naměřená kalibrační závislost pro 30 sekundovou prekoncentraci je uvedena v grafu 4.20 a pro 120 sekundovou prekoncentraci v grafu 4.21.



*Graf 4.20 : Kalibrační přímka pro
30 sekundovou prekoncentraci*



*Graf 4.21 : Kalibrační přímka pro
120 sekundovou prekoncentraci*

110 ml min⁻¹ Ar, T_{at} = 900 °C, MMQTA s kapilárou a přívodem 85 ml min⁻¹ vzduchu, záchyt - 25 ml min⁻¹ O₂, T_z = 520 °C / uvolnění – 50 ml min⁻¹ H₂, T_{vol} = 790 °C

Získané kalibrační závislosti byly lineární v celém proměřeném rozsahu, vypočtené meze detekce a stanovitelnosti, včetně parametrů kalibračních přímek jsou uvedeny v tabulce 4.5.

Tabulka 4.5: Analytické charakteristiky metody prekoncentrace Sn s dobou prekoncentrace 30 a 120 s

	Citlivost (s ml ng ⁻¹)	R ²	LOD (pg ml ⁻¹)	LOQ (pg ml ⁻¹)	m _o (pg)
30 sekundová prekoncentrace	0,354	0,9941	43,0	143,3	22,4
120 sekundová prekoncentrace	1,132	0,9985	28,5	95,1	28,0

4.5.4 Stanovení Sn v CRM a reálných vzorcích

Správnost metody byla ověřena pomocí stanovení Sn v certifikovaném referenčním materiálu, kdy byla nejprve naměřena kalibrační přímka a poté byl stanoven obsah cínu v tomto CRM. Byla použita 120 sekundová doba prekoncentrace. Metodou kalibrační přímky byl stanoven obsah cínu v referenčním materiálu $0,73 \pm 0,02\ ng\ ml^{-1}$ Sn,

skutečný obsah v CRM je udáván jako $0,73 \pm 0,15 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sn}$, výsledek získaný pomocí vyvinuté metody tedy leží v rozmezí stanoveném v CRM.

Pomocí vyvinuté metody bylo provedeno stanovení reálných vzorků, ke stanovení byly vybrány nálevy konzervovaných kompotů a minerální voda Magnesia. Seznam vzorků a nalezený obsah cínu je uveden v tabulce 4.6. Měření bylo provedeno nejprve v on-line módu, přičemž bylo zjištěno, že všechny vzorky s výjimkou Magnesie poskytují signál již v on-line režimu i po naředění vzorku, které bylo nutné pro zabránění nadměrnému pění v separátoru fází. Nálev z kukuřice byl zředěn čtyřikrát, nálev z jahodového kompotu šestnáctkrát a z mandarinkového kompotu 250000krát. Nálev z mandarinkového kompotu nebyl zředěn kvůli pění, ale z důvodu příliš vysokého signálu. Obsah cínu v nálevu jahodového kompotu byl stanoven s využitím jak metody kalibrační přímky, tak metodou standardního přídatku (2 přídatky, 3 opakování), aby mohl být vyloučen vliv matrice.

Obsah cínu v minerální vodě Magnesia byl nízký, proto byl stanoven v prekoncentračním režimu, doba prekoncentrace byla 120 sekund.

Tabulka 4.6: Obsah Sn v reálných vzorcích

	Obsah Sn ve vzorku	
	Kalibrační přímka	Standardní přídatek
Kukuřice Sweetcorn (TESCO stores ČR a.s.)	$2,16 \pm 0,04 \text{ ng ml}^{-1}$	neměřeno
Jahodový kompot (Billa spol. s.r.o.)	$24,82 \pm 0,77 \text{ ng ml}^{-1}$	$26,12 \pm 1,34$
Mandarinkový kompot (Billa spol. s.r.o.)	$86,02 \pm 4,47 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$	neměřeno
Magnesia (Karlovarské minerální vody a.s.)	$41,70 \pm 5,50 \text{ pg ml}^{-1*}$	neměřeno

*hodnota se nachází mezi LOD a LOQ metody v prekoncentračním zapojení, při době prekoncentrace 120 sekund

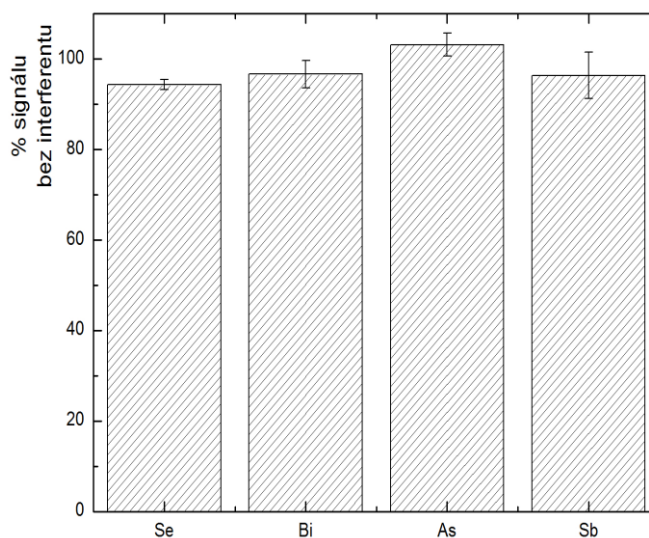
Výsledky stanovení obsahu cínu v jahodovém kompotu získané s využitím kalibrační přímky a s využitím metody standardního přídatku byly pomocí vztahů 3.6 a 3.7 otestovány pro zjištění, zda je rozdíl mezi takto získanými hodnotami statisticky

významný, přičemž bylo zjištěno, že tyto hodnoty se od sebe statisticky neliší, a tudíž bylo pro stanovení obsahu cínu v ostatních vzorcích použito metody kalibrační přímky.

4.5.5 Interference

V rámci těchto měření byl studován vliv přítomnosti As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} a Se^{IV} na signál cínu v prekoncentračním režimu, koncentrace interferentu byly měněny v rozsahu od 1 ng ml^{-1} do 1000 ng ml^{-1} , přičemž koncentrace cínu byla ve všech roztocích konstantní 1 ng ml^{-1} . Jako referenční signál sloužil roztok cínu o koncentraci 1 ng ml^{-1} bez přítomnosti interferentu. V grafu jsou uvedeny signály získané pro koncentrace interferentu 1000 ng ml^{-1} , protože při nižších koncentracích interferentu nebyly změny signálu pozorovány. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v grafu 4.22.

Z uvedených dat je zřejmé, že interference daných prvků i v takto vysoké koncentraci jsou nevýznamné. Vliv ostatních hydridotvorných prvků na stanovení cínu v prekoncentračním režimu lze porovnat s jejich vlivem na stanovení cínu v režimu s on-line atomizací (kapitola 4.3.2). V obou případech není rušivý vliv As, Sb, Bi a Se na stanovení Sn výrazný. V případě Se jako interferentu lze konstatovat, že režim s prekoncentrací je odolnější vůči interferenci tohoto prvku v porovnání s režimem s on-line atomizací.



Graf 4.22. Vliv interferentu o koncentraci 1000 ng ml^{-1} na signál 1 ng ml^{-1} Sn

1 ng ml^{-1} Sn, 110 ml min^{-1} Ar, $T_{\text{at}} = 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, MMQTA s kapilárou a 85 ml min^{-1} vzduchu, záchyt - 25 ml min^{-1} O_2 , $T_z = 520 \text{ }^{\circ}\text{C}$, uvolnění - 50 ml min^{-1} H_2 , $T_{\text{vol}} = 790 \text{ }^{\circ}\text{C}$,

Porovnání signálů získaných při měření s roztokem obsahujícím danou koncentraci interferentu se signálem roztoku Sn bez interferentu jsou uvedeny v tabulce 4.7.

Tabulka 4.7: Interference hydridotvorných prvků na stanovení cínu v prekoncentračním režimu

c interferentu (ng ml ⁻¹)	A _{Sn+interferent} /A _{Sn} (%)			
	Sb	As	Bi	Se
1	101,6 ± 1,7	101,9 ± 0,2	103,2 ± 2,7	96,5 ± 1,8
10	106,7 ± 3,0	98,8 ± 3,4	107,2 ± 5,6	96,4 ± 4,4
100	98,7 ± 5,4	100,7 ± 3,4	104,4 ± 6,8	94,5 ± 1,3
1000	96,3 ± 5,1	106,1 ± 2,5	96,7 ± 3,0	94,3 ± 1,1

5 Závěr

Cílem této práce bylo vyvinutí metody pro stanovení stopových koncentrací cínu. Stanovení byla prováděna ve dvou základních uspořádáních, v režimu přímého přenosu (on-line) a v prekoncentračním režimu. Pro tyto režimy byly nalezeny optimální experimentální podmínky a byly stanoveny jejich analytické charakteristiky, včetně interferencí As^{III} , Sb^{III} , Bi^{III} a Se^{IV} .

V on-line režimu bylo dosaženo meze detekce 143 pg ml^{-1} Sn a meze stanovitelnosti 478 pg ml^{-1} Sn. Výrazného zlepšení LOD a LOQ bylo dosaženo v prekoncentračním režimu, při 120 sekundové době prekoncentrace byl detekční limit 29 pg ml^{-1} Sn a mez stanovitelnosti byla 95 pg ml^{-1} Sn. Ačkoli je stanovení cínu technikou HG-AAS v režimu přímého přenosu rutinní technikou, vliv přívodu kyslíku, respektive vzduchu na atomizaci stannanu dosud nebyl studován a v literatuře popsán. Zjištění, že použití mutiatomizátoru s optimalizovaným přívodem vzduchu jako vnějšího plynu výrazně zvyšuje signál analytu a snižuje šum (kapitola 4.2.2), je významným poznatkem, kterého by šlo jednoduše a efektivně využít v analytické praxi.

Rozsah interferencí ostatních hydridotvorných prvků byl pro oba režimy, tj. s prekoncentrací a bez prekoncentrace, srovnatelný. Významné interference se neprojevyly ani při koncentracích interferentu o tři řády vyšších než byla koncentrace analytu. V případě selenu jako interferentu bylo dosaženo mírně lepších výsledků v režimu s prekoncentrací v porovnání s režimem přímého přenosu.

Detekční limit získaný při 120 sekundové prekoncentraci je porovnatelný s těmi publikovanými pro AFS [62], pro *in situ* záchyt na wolframové spirále [34] a ICP-MS s generováním hydridů a prekoncentrací analytu extrakcí na tuhé fázi [65]. Při využití *in situ* záchyty v grafitové kyvetě bylo dosaženo porovnatelného limitu [26] i limitů detekce o řád lepších [58], [59], jak je diskutováno v kapitole 2.9.

Účinnost prekoncentrace v přívodním rameni multiatomizátoru byla $95 \pm 5 \%$. Rovněž bylo zjištěno, že účinnost se nemění v rozsahu dob prekoncentrace od 30 do 300 sekund a doba prekoncentrace je tak omezena pouze hodnotou slepého pokusu. Stabilita zachycené formy cínu je vysoká a to jak v přítomnosti nadbytku kyslíku, tak i v atmosféře neobsahující kyslík (kapitola 4.5.2). Uvolnění zachycené formy analytu je tak řízeno přívodem vodíku. Díky vysoké stabilitě zachycené formy

cínu v atmosféře s obsahem kyslíku a zároveň jejímu snadnému uvolnění v atmosféře s obsahem vodíku je celková prekoncentrační účinnost blízká hodnotě 100 %, což dává vyvinuté metodě s prekoncentračním krokem velký potenciál pro rutinní použití, 100% účinnost prekoncentrace rovněž eliminuje riziko paměťových efektů a jiných komplikací v prekoncentračním režimu. Příčina vyšší hodnoty slepého pokusu (zdroj kontaminace) přesahuje rámec této práce a proto nebyla hledána.

Použitelnost metody byla ověřena pomocí stanovení cínu v certifikovaném referenčním materiálu a demonstrována stanovením Sn v reálných vzorcích.

Použitá literatura

1. **Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.** *Chemistry of the Elements, Second Edition*. Boston, Butterworth-Heinemann 1997.
2. **Florea, A. M.; Büsselberg, D.** Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *BioMetals* **19**, 2006, 419-427.
3. **Carraher, Jr., C. E.; Naoshima Y.; Nagao, K.; Mori, Y.; Zhao, A.; Barot, G.; Battin A.** Bacterial Inhibition by Organotin-Containing Polymers. In: *Inorganic and Organometallic Macromolecules: Design and Applications*. S. A. Alaa; C. E. Carraher, Jr.; C. U. Pittman, Jr.; M. Zeldin (Eds.). New York, Springer 2008.
4. A Toxicological Profile for Tin and Tin Compounds. *Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for toxic substances and disease registry*. [Online] Srpen 2005. [Citace: 10. květen 2013.] <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=543&tid=98>.
5. **Dědina, Jiří; Tsalev, Dimitar L.** *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Chichester, Wiley, 1995.
6. **Dědina, J.** Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R. A. Meyers (ed.), Chichester, John Wiley & Sons 2010, p. 1-39.
7. **Arslan, Y.; Matousek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecky, M.; Ataman, O. Y.; Dēdina, J.** Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 2011, 828-837.
8. **Feng, Y. L.; Sturgeon, R. E.; Lam, J. W.; D'Ulivo, A.** Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 2005, 255-265.
9. **Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecky, M.; Hovorka, J.; Benada, O.; Matousek, T.** Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64**, 2009, 1240-1247.
10. **Nobrega, J. A.; Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.; Gardner, G. J.; Brophy, C. S.; Garcia, E. E.** UV photochemical generation of volatile cadmium species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 2011, 2519-2523.

11. **Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.** Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 2007, 743-751.
12. **Hraníček, J.; Červený, V.; Rychlovský, P.** Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické Listy* **102**, 2008, 200-204.
13. **He, Y.; Hou X.; Zheng, C.; Sturgeon, R. E.** Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **388**, 2007, 769-774.
14. **Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.** Photochemical alkylation of inorganic arsenic : Part 1. Identification of volatile arsenic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 2005, 702-708.
15. **D'Ulivo, A.** Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **59B**, 2004, 793-825.
16. **D'Ulivo, A.; Onor, M.; Pitzalis, E.** Role of Hydroboron Intermediates in the Mechanism of Chemical Vapor Generation in Strongly Acidic Media. *Analytical Chemistry* **76**, 2004, 6342-6352.
17. **Madsen, R. E.** Atomic absorption determination of arsenic subsequent to arsine reaction with 0.01M silver nitrate. *Atomic Absorption Newsletter* **10**, 1971, 57-58.
18. **Zhang, B.; Wang, Y.; Wang, X.; Chen, X.; Feng, J.** Determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium, tellurium and tin by low pressure atomic absorption spectrometry with a quartz tube furnace atomizer and hydride generation with air addition. *Talanta* **42**, 1995, 1095-1098.
19. **Howard, A. G.; Salou, C.** Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy: performance enhancement by pre-derivatization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13**, 1998, 683-686.
20. **Ellwood, M. J.; Maher, W. A.** An automated hydride generation-cryogenic trapping-ICP-MS system for measuring inorganic and methylated Ge, Sb and As species in marine and fresh waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 2002, 197-203.

-
21. **Musil, S.; Matoušek, T.** On-line pre-reduction of pentavalent arsenicals by thioglycolic acid for speciation analysis by selective hydride generation–cryotrapping–atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**, 2008, 685-691.
22. **Kratzer, J.; Dědina, J.** Stibine and bismuthine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry — Method optimization and analytical applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**, 2008, 843-849.
23. **Kratzer, J.; Dědina, J.** Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for atomic-absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 2007, 793-800.
24. **Kratzer, J.** Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: Optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **71-72**, 2012, 40-47.
25. **Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.; Hou, X.** Thin film hydride generation: determination of ultra-trace copper by flow injection in situ hydride trapping graphite furnace AAS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 2010, 1159-1165.
26. **Yiping, L.; Haug, H. O.** Automated determination of tin by hydride generation using in situ trapping on stable coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **50**, 1995, 1311-1324.
27. **Matusiewicz, H.; Krawczyk, M.** Determination of germanium and tin and inorganic tin species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters* **43**, 2010, 2543-2562.
28. **Matusiewicz, H.; Krawczyk, M.** Determination of nickel by chemical vapor generation in situ trapping flame AAS. *Central European Journal of Chemistry* **9**, 2011, 648-659.
29. **Matusiewicz, H.; Sturgeon, R. E.** Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **51**, 1996, 377-397.
30. **Vieira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Dias, L. F.; Curtius, A. J.** Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution-calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal

vaporizer treated with iridium. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **60**, 2005, 643-652.

31. **Ma, H.; Fan, X.; Zhou, H.; Xu, S.** Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **58**, 2003, 33-41.

32. **Ataman, O. Y.** Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**, 2008, 825-834.

33. **Dědina, J.** Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62**, 2007, 846-872.

34. **Alp, O.; Ertas, N.** Determination of tin by in situ trapping of stannane on a resistively heated iridium treated tungsten coil surface and interference studies. *Talanta* **81**, 2010, 516-520.

35. **Cankur, O.; Ertas, N.; Ataman, O. Y.** Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 2002, 603-609.

36. **Alp, O.; Ertas, N.** In situ trapping of antimony hydride on iridium-coated tungsten coil and interference studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 2008, 976-980.

37. **Drasch, G.; Meyer, L. V.; Kauert, G.** Application of the furnace atomic absorption method for the detection of arsenic in biological samples by means of the hydride technique. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **304**, 1980, 141-142.

38. **Barbosa, F.; de Souza, S. S.; Krug, F. J.** In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 2002, 382-388.

39. **Alp, O.; Ertas, N.** In situ trapping of antimony hydride on iridium-coated tungsten coil and interference studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 2008, 976-980.

40. **Cankur, O.; Ertas, N.; Ataman, O. Y.** Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic

absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 2002, 603-609.

41. **Dočekal, B.; Marek, P.** Investigation of in situ trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomiser. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**, 2001, 831-837.

42. **Korkmaz, D. K.; Ertas, N.; Ataman, O. Y.** A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**, 2002, 571-580.

43. **Korkmaz, D.; Demir, C.; Aydin, F.; Ataman, O. Y.** Cold vapour generation and on-line trapping of cadmium species on quartz surface prior to detection by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 2005, 46-52.

44. **Menemenlioglu, I.; Korkmaz, D.; Ataman, O. Y.** Determination of antimony by using a quartz atom trap and electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62**, 2007, 40-47.

45. **Korkmaz, D.; Dědina, J.; Ataman, O. Y.** Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multiatomizer for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 2004, 255-259.

46. **Dědina, J.; Kratzer, J.** In situ trapping of bismuthine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**, 2006, 208-210.

47. **Kratzer, J.; Dědina, J.** In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **60**, 2005, 859-864.

48. **Dědina, J.** Atomové absorpční a fluorescenční detektory pro speciální analýzu založenou na generování těkavých sloučenin. *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii*. Praha : VŠCHT Praha, Pražské analytické centrum inovací, 2007.

49. **Matoušek, T.; Dědina, J.; Frech, W.** On-line atomization of selenium hydride in graphite furnaces: mechanism and interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 2002, 1323-1329.

50. **Cai, Y.** Atomic Fluorescence in Environmental Analysis. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R. A. Meyers (ed.). Chichester, John Wiley & Sons, 2010, p 1-22.

51. **Dědina, J.; Welz, B.** Quartz tube atomizers for hydride generation atomic

absorption spectrometry: mechanism for atomization of arsine. Invited lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 1992, 307-314.

52. **Dědina, J.** Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: mechanism of selenium hydride atomization and fate of free atoms. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **47**, 1992, 689-700.

53. **Dědina, J.; Rubeška, I.** Hydride atomization in a cool hydrogen—oxygen flame burning in a quartz tube atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **35**, 1980, 119-128.

54. **Dědina, J.; Matoušek, T.** Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15**, 2000, 301-304.

55. **Matoušek, T.; Dědina, J.; Selecká, A.** Multiple microflame quartz tube atomizer - further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**, 2002, 451-462.

56. **Narsito, J. A.; Sartosa, S. J.** Study of processes in the hydride generation atomic absorption spectrometry of antimony, arsenic and selenium. *Analytica Chimica Acta* **237**, 1990, 189-199.

57. **Matoušek, T.; Dědina, J.; Johansson, M.; Frech, W.** Gas flow patterns and longitudinal distribution of free selenium atoms in quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **55**, 2000, 151-163.

58. **Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Berman, S. S.** Atomic absorption determination of tin using in situ concentration of stannane in a graphite furnace. *Analytical Chemistry* **59**, 1987, 2441-2444.

59. **Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Sproule, G. I.; Robinson, P. T.; Berman, S. S.** Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **44**, 1989, 667-682.

60. **Nour, V.; Trandafir, I.; Ionica, M. E.** Methods validation for determination of lead, cadmium and tin in fruit juices by means of graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Environmental Protection and Ecology* **12**, 2011, 2046-2055.

-
61. **Liang, S.; Sun, H.; Kang, W.; Ha, J.** Using strontium as a matrix modifier for tin determination in environmental water samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry: An Indian Journal* **2**, 2006, 101-107.
62. **Li, R.; Yan, H.; Yang, X.; Li, Z.; Guo, Y.** Simultaneous determination of trace lead, tin and cadmium in biological samples by a chemical vapor generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry dual gas-liquid separator system. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 2011, 1488.
63. **Grotti, M.; Lagomarsino, C.; Frache, R.** Multivariate study in chemical vapor generation for simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium, tellurium and mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 2005, 1365-1373.
64. **Ünal, S.; Yalcin, S.** Development of a continuous flow hydride generation laser-induced breakdown spectroscopic system: Determination of tin in aqueous environments. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65**, 2010, 750-757.
65. **Fornieles, A. C.; Garcia de Torres, A.; Vereda Alonso, E. I.; Pavon, J. M. C.** Determination of antimony, bismuth and tin in natural waters by flow injection solid phase extraction coupled with online hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **28**, 2013, 364-372.